

Лекция 12.

Теплоёмкость газа при изопроцессах. Адиабатический процесс, уравнение Пуассона. Политропический процесс. Теплоёмкость и работа в политропических процессах. Газ Ван-дер-Ваальса. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса.

Теплоемкостью тела называется коэффициент пропорциональности между изменением его температуры и количеством подведённой теплоты $C = \frac{Q}{\Delta T}$ (Дж/К).

Удельной теплоемкостью вещества называется теплоемкость единицы массы этого вещества $C_{уд} = \frac{C}{m} = \frac{Q}{m\Delta T}$ (Дж/К·кг).

Молярной (молярной) теплоемкостью называется теплоемкость одного моля вещества $C_M = \frac{C}{\nu} = \frac{Q}{\nu\Delta T}$ (Дж/моль·К).

Из размерности теплоемкости можно понять, о какой из них идет речь.

Итак, для того чтобы изменить температуру тела от начальной T_H до конечной T_K , ему надо сообщить количество теплоты

$$Q = mC_{уд}(T_K - T_H),$$

где m – масса вещества, $C_{уд}$ – удельная теплоемкость (Дж/кг·К), $T_K - T_H$ – разность конечной и начальной температур. Аналогичные формулы и для обычной и молярной теплоемкости:

$$Q = \nu C_M(T_K - T_H),$$

ν – количество молей вещества, C_M – молярная теплоемкость вещества

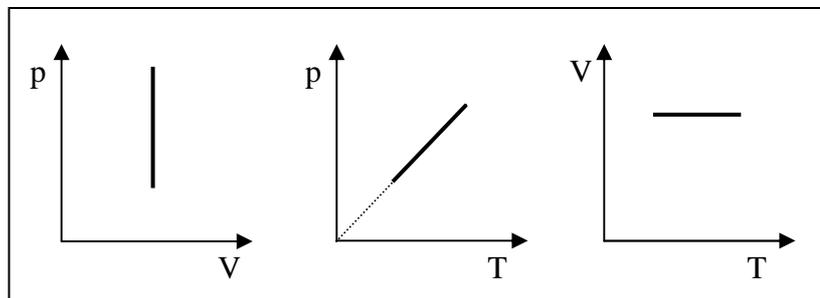
Замечание: Поскольку в выражение для количества теплоты входит разность температур, то температуру можно брать хоть в градусах Цельсия, хоть в Кельвинах. Из формулы видно, что если температура тела увеличивается, то количество теплоты считается положительным, а если уменьшается, то отрицательным. Поэтому в дальнейшем будем считать, что теплота, полученная телом – положительная, а отданная, наоборот, отрицательная.

Теплоемкость тела не является постоянной величиной, а зависит от различных факторов, в том числе и от условий протекания термодинамических процессов, в которых это тело участвует.

Рассмотрим процессы, в которых один из параметров системы остаётся постоянным. Такие процессы принято называть *изопроцессами*.

1) **Изохорический (изохорный) процесс** – процесс изменения состояния газа, при котором

объем газа остается постоянным $V = \text{const}$. Для изохорического процесса $\frac{p}{T} = \text{const}$.



Так как объем газа постоянный, то работа газа равна нулю $A=0$, следовательно все подводимое тепло идет на изменение внутренней энергии $Q = \Delta U$. Для внутренней энергии идеального газа

$$\Delta U = U_K - U_H = \nu \cdot \frac{i}{2} R (T_K - T_H) = \nu \cdot \frac{i}{2} R \cdot \Delta T.$$

Если обозначим молярную теплоемкость газа для изохорического процесса как C_V , то тогда $Q = \nu C_V \Delta T$. Поэтому первое начало термодинамики примет вид:

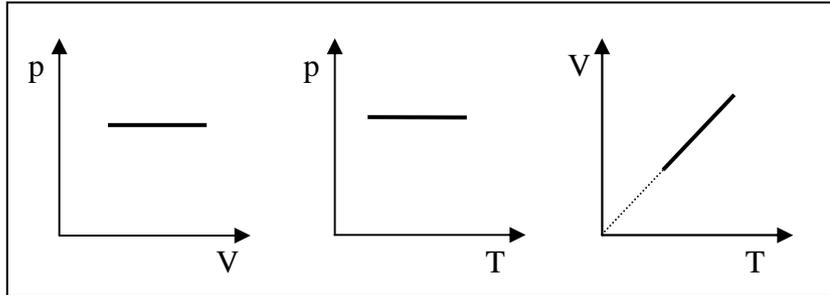
$$Q_{V=\text{const}} = \nu \cdot C_V \cdot \Delta T = \nu \cdot \frac{i}{2} R \cdot \Delta T.$$

Отсюда для *изохорной молярной теплоемкости* $C_V = \frac{i}{2} R.$

Следствие: $\Delta U = \nu \cdot C_V \cdot \Delta T.$

| | Одноатомный $i=3$ | Двухатомный $i=5$ | Многоатомный $i=6$ |
|-------|-----------------------|-----------------------|--------------------|
| C_V | $C_V = \frac{3}{2} R$ | $C_V = \frac{5}{2} R$ | $C_V = 3R$ |

2) **Изобарический (изобарный) процесс** - процесс изменения состояния газа, при котором давление газа остается постоянным $p=\text{const}$. Для изобарного процесса $\frac{V}{T} = \text{const}.$



В этом случае работа газа равна $A=p(V_K - V_H)$. Первое начало термодинамики для этого процесса: $Q = \Delta U + A = \nu C_V \Delta T + p(V_K - V_H).$

Из уравнения Менделеева-Клапейрона $p(V_K - V_H) = \frac{m}{\mu} R (T_K - T_H) = \frac{m}{\mu} R \cdot \Delta T = \nu \cdot R \cdot \Delta T.$

Поэтому $Q = \Delta U + A = \nu C_V \Delta T + p(V_K - V_H) = \nu C_V \Delta T + \nu \cdot R \cdot \Delta T = \nu (C_V + R) \Delta T.$

Если обозначить через C_P - молярную теплоемкость газа для изобарического процесса, то

$$Q_{P=\text{const}} = \nu C_P \Delta T = \nu (C_V + R) \Delta T.$$

Отсюда для *молярной изобарной теплоемкости*:

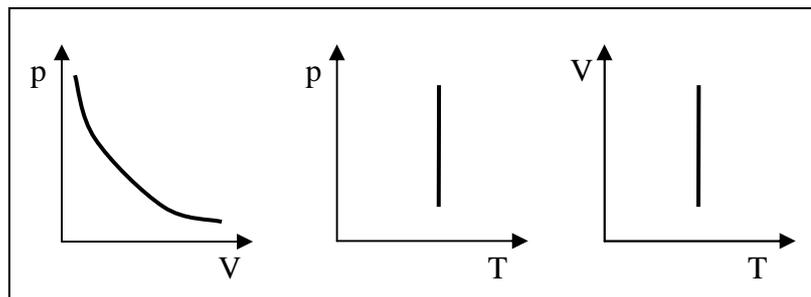
$$C_P = C_V + R$$

- это равенство называется *соотношением Майера*.

Следовательно, $C_P = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R.$

| | Одноатомный $i=3$ | Двухатомный $i=5$ | Многоатомный $i=6$ |
|-------|-----------------------|-----------------------|--------------------|
| C_P | $C_P = \frac{5}{2} R$ | $C_P = \frac{7}{2} R$ | $C_P = 4R$ |

3) **Изотермический процесс** – процесс изменения состояния газа, при котором температура газа остается постоянной $T=\text{const}$. Для изотермического процесса $pV = \text{const}.$



Так как температура газа постоянная, то изменение внутренней энергии равно нулю $\Delta U = 0$ и все подводимое к газу тепло расходуется на совершение газом работы: $Q=A$.

Работа газа в изотермическом процессе

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV = \nu RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right).$$

Теплоемкость газа в этом процессе не определена (говорят, что теплоемкость изотермического процесса бесконечно большая).

4) **Адиабатический (адиабатный) процесс.** Это процесс, происходящий без теплообмена с окружающей средой $\delta Q=0$. Теплоёмкость адиабатического процесса равна нулю. Первое начало термодинамики для адиабатического процесса: $0=\Delta U + A$ или $-\Delta U = A$ - газ совершает положительную работу за счет уменьшения внутренней энергии.

Для малых изменений параметров $dU + p dV = 0$,

$$dU = \nu C_V dT, \quad d(pV) = d(\nu RT) \quad \text{или} \quad V dp + p dV = \nu R dT, \quad \text{откуда} \quad dT = \frac{V dp + p dV}{\nu R}$$

$$\text{Тогда} \quad \nu C_V dT + p dV = 0, \quad \nu C_V \frac{V dp + p dV}{\nu R} + p dV = 0, \quad C_V V dp + (C_V + R) p dV = 0$$

Учитывая соотношение Майера $C_V + R = C_P$ и деля на pV , получаем

$$C_V \frac{dp}{p} + C_P \frac{dV}{V} = 0, \quad d(\ln p) + d \left(\ln V \frac{C_P}{C_V} \right) = 0, \quad d \left(\ln \left(p V \frac{C_P}{C_V} \right) \right) = 0,$$

Уравнение для адиабатического процесса $pV^\gamma = \text{const}$ (Уравнение Пуассона).

Коэффициент $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ называется показателем адиабаты (или коэффициентом Пуассона).

Для идеального газа $\gamma = \frac{i+2}{i}$.

| | Одноатомный $i=3$ | Двухатомный $i=5$ | Многоатомный $i=6$ |
|----------|------------------------|------------------------|------------------------|
| γ | $\gamma = \frac{5}{3}$ | $\gamma = \frac{7}{5}$ | $\gamma = \frac{4}{3}$ |

Следствия

1. Уравнения адиабатического процесса $pV^\gamma = \text{const}$.

С учетом $p = \frac{\nu RT}{V}$ получаем уравнение $TV^{\gamma-1} = \text{const}$.

С учетом $V = \frac{\nu RT}{p}$ получаем уравнение $\frac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = \text{const}$.

Показатель адиабаты всегда больше единицы $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V} > 1$

2. Работа газа при адиабатическом процессе равна убыли внутренней энергии

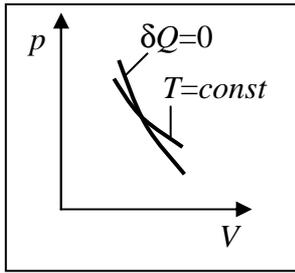
$$A = -\Delta U = \nu C_V (T_1 - T_2).$$

С другой стороны, т.к. $pV^\gamma = \text{const}$, то, например, $pV^\gamma = p_1 V_1^\gamma$, откуда $p = \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma}$ и для работы газа в адиабатическом процессе получаем выражение

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} dV = \frac{p_1 V_1^\gamma}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_1^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} \right) = \frac{p_1 V_1}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right).$$

3. В координатах (V, p) график адиабаты идет круче, чем график изотермы.

Действительно, для изотермического процесса: $p = \frac{const}{V}$, $\frac{dp}{dV} = -\frac{const}{V^2}$ - тангенс угла наклона



касательной. Для адиабатического процесса $p = \frac{const}{V^\gamma}$, $\frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{const}{V^{\gamma+1}}$ - тангенс угла наклона касательной. Т.к. $\gamma > 1$, то в точке пересечения графиков адиабата убывает быстрее, чем изотерма.

Замечания.

1. Скорость звуковых колебаний в газе определяется соотношением $v = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}}$. Звуковые колебания в воздухе можно считать адиабатическим процессом, для которого $pV^\gamma = const$, откуда $\frac{p}{\rho^\gamma} = const$. Следовательно,

$$d\left(\frac{p}{\rho^\gamma}\right) = \frac{dp}{\rho^\gamma} - \gamma \frac{p}{\rho^{\gamma+1}} d\rho = 0. \text{ Тогда } \frac{dp}{d\rho} = \gamma \frac{p}{\rho} \text{ и поэтому } v = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}}.$$

Для идеального газа из уравнения Менделеева-Клапейрона $\rho = \frac{m}{V} = \frac{p\mu}{RT}$, $\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{\mu}$ $v = \sqrt{\gamma \frac{RT}{\mu}}$. Для воздуха при нормальных условиях можно приближенно считать $\gamma \approx 1,4$. При $T=300$ К скорость звука в воздухе $v \approx 347$ м/с.

2. Теплоёмкость, вообще говоря, не является постоянной величиной, а зависит, например, от температуры. Для водорода H_2 при $T \approx 50$ К $C_v = \frac{3}{2} R$, а в диапазоне $T \approx 300 \dots 400$ К $C_v = \frac{5}{2} R$, а

при высокой температуре $C_v = \frac{7}{2} R$. Это говорит о вкладе колебательных степеней свободы в теплоёмкость для реального газа.

Политропический процесс

Политропический процесс – термодинамический процесс, протекающий при постоянной теплоёмкости $C = const$.

Выведем уравнение для политропического процесса (аналогично выводу уравнения Пуассона)

$$\delta Q = dU + \delta A, \nu C dT = \nu C_v dT + p dV, dT = \frac{V dp + p dV}{\nu R}, \nu(C - C_v) \frac{V dp + p dV}{\nu R} = p dV,$$

$$(C - C_v) V dp + (C - C_v - R) p dV = 0$$

Показатель политропического процесса $n = \frac{C - C_p}{C - C_v}$.

Уравнение политропического процесса $pV^n = const$.

Работа при политропическом процессе $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right)$.

Частные случаи политропического процесса

- 1) Пусть $C \rightarrow C_v$. Тогда $n \rightarrow \infty$. Уравнение политропического процесса можно записать в виде $\frac{1}{n} p^n V = const$, тогда $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} p^n V = V = const$ - т.е. это изохорический процесс.
- 2) Пусть $C = C_p$, тогда $n=0$ и $pV^0 = p = const$ - изобарический процесс.
- 3) Пусть $C=0$, тогда $n = \frac{-C_p}{-C_v} = \gamma$ и $pV^\gamma = const$ - адиабатический процесс.
- 4) Пусть $C=\infty$, тогда $n=1$, $pV = \nu RT = const$ - изотермический процесс.

Приближение Ван-дер-Ваальса (газ Ван-дер-Ваальса)

В реальном газе молекулы взаимодействуют между собой на расстоянии. Это, в частности, приводит к уменьшению давления газа. Для примера рассмотрим небольшой сосуд, полностью заполненный водой при температуре $T = 300$ К. Давление в воде мало отличается от атмосферного. Предположим, что молекулы воды перестали взаимодействовать друг с другом, т.е. вода превратилась в идеальный газ. Так как плотность газа в сосуде будет равна плотности воды $\rho = 1000$ кг/м³, то давление газа в сосуде будет равно $p = \frac{\rho RT}{\mu} = \frac{1000 \cdot 8,31 \cdot 300}{0,018} = 1385 \cdot 10^5$ Па, т.е. в 1385 раз больше атмосферного. Конечно, у реальных газов отличие не будет таким большим, как у жидкости.

Как показывает основное уравнение МКТ $p = \frac{2}{3} n W_{кин}^{пост}$ давление идеального газа пропорционально кинетической энергии молекул. В реальном газе молекулы взаимодействуют между собой. Из-за притяжения между молекулами кинетическая энергия будет уменьшаться с увеличением расстояния между молекулами. Поэтому давление будет уменьшаться тоже. Для учёта уменьшения давления для реального газа можно ввести поправку к давлению идеального газа $p = p_{ид} - \frac{a \cdot \nu^2}{V^2}$, откуда $p + \frac{a \cdot \nu^2}{V^2} = p_{ид}$, где V – объём газа, ν – количество моль вещества, a – некоторый коэффициент.

Идеальный газ состоит из материальных точек, не имеющих размеров. Поэтому объём молекул в идеальном газе можно не учитывать. Объём реального газа, однако, будет больше на величину суммарного объёма молекул $V = V_{ид} + b \cdot \nu$, откуда $V_{ид} = V - b \cdot \nu$, b – некоторый коэффициент.

Рассмотрим уравнение Менделеева-Клапейрона $p_{ид} V_{ид} = \nu RT$ и подставим в него указанные величины

$$\left(p + \frac{a \cdot \nu^2}{V^2} \right) (V - b \cdot \nu) = \nu RT.$$

Это уравнение в 1873 г. предложил Ван-дер-Ваальс для описания неидеального газа. Константы a , b определяются для каждого газа экспериментально. Газ, для которого справедливо уравнение Ван-дер-Ваальса называется газом Ван-дер-Ваальса.

Перепишем уравнение Ван-дер-Ваальса в виде

$$pV^3 - \nu(bp + RT)V^2 + a\nu^2 \cdot V - ab \cdot \nu^3 = 0.$$

Это кубическое уравнение при $T = \text{const}$ для заданного давления p может иметь три корня – значения объёма V . Температура, при которой уравнение имеет три одинаковых корня, называется *критической*. Для определения критических параметров запишем уравнение в виде

$$p_{кр} (V - V_{кр})^3 = 0$$

Затем раскрывая, получаем $p_{кр} V^3 - 3p_{кр} V_{кр} V^2 + 3p_{кр} V_{кр}^2 V - p_{кр} V_{кр}^3 = 0$,

откуда следует система уравнений

$$3p_{кр} V_{кр} = \nu (bp_{кр} + RT_{кр}), \quad 3p_{кр} V_{кр}^2 = a\nu^2, \quad p_{кр} V_{кр}^3 = ab \cdot \nu^3.$$

Делим последнее уравнение на второе $\frac{p_{кр} V_{кр}^3}{3p_{кр} V_{кр}^2} = \frac{ab \cdot \nu^3}{a\nu^2}$ или $V_{кр} = 3b \cdot \nu$.

Из второго уравнения следует $p_{кр} = \frac{a\nu^2}{3V_{кр}^2} = \frac{a}{27b^2}$.

Из первого уравнения $T_{кр} = \frac{3p_{кр} V_{кр} - \nu b p_{кр}}{\nu R} = \frac{8a}{27Rb}$.

Примерные значения констант и критических параметров

| Газ | a , Па·м ³ /моль ² | b , м ³ /моль | $p_{кр}$, Па | $V_{кр}$, м ³ /моль | $T_{кр}$, К |
|------------------|--|----------------------------|-------------------|---------------------------------|--------------|
| He | 0,00346 | 0,0000237 | $2,28 \cdot 10^5$ | $7,11 \cdot 10^{-5}$ | 5,20 |
| Ne | 0,02135 | 0,00001709 | $2,71 \cdot 10^6$ | $5,13 \cdot 10^{-5}$ | 44,54 |
| H ₂ | 0,02476 | 0,00002661 | $1,30 \cdot 10^6$ | $7,98 \cdot 10^{-5}$ | 33,18 |
| Ar | 0,1363 | 0,00003219 | $4,87 \cdot 10^6$ | $9,66 \cdot 10^{-5}$ | 150,97 |
| N ₂ | 0,1408 | 0,00003913 | $3,41 \cdot 10^6$ | $1,17 \cdot 10^{-4}$ | 128,30 |
| O ₂ | 0,1378 | 0,00003183 | $5,04 \cdot 10^6$ | $9,55 \cdot 10^{-5}$ | 154,36 |
| H ₂ O | 0,5536 | 0,00003049 | $2,21 \cdot 10^7$ | $9,15 \cdot 10^{-5}$ | 647,39 |

Вводим безразмерные переменные $\bar{T} = \frac{T}{T_{кр}}$, $\bar{V} = \frac{V}{V_{кр}}$, $\bar{p} = \frac{p}{p_{кр}}$.

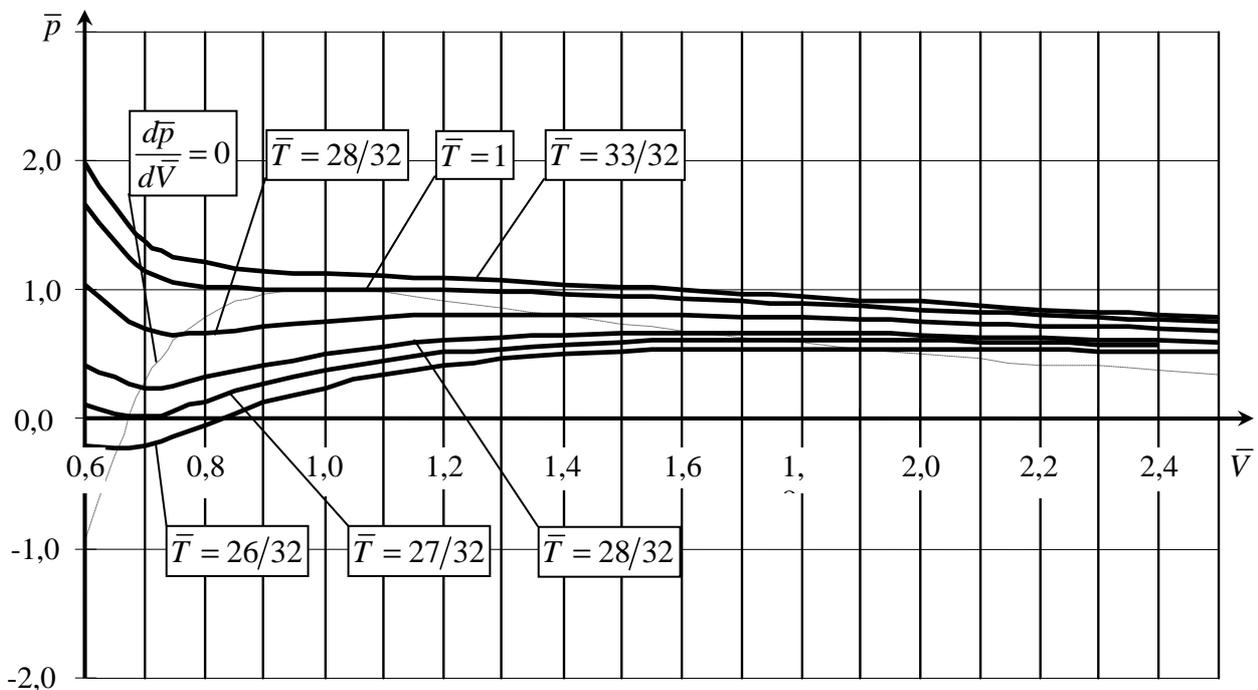
Подставляем в уравнение Ван-дер-Ваальса $T = \bar{T} \cdot T_{кр}$, $V = \bar{V} \cdot V_{кр}$, $p = \bar{p} \cdot p_{кр}$.

$$\left(\bar{p} \bar{p}_{кр} + \frac{a \cdot v^2}{\bar{V}_{кр} \bar{V}_{кр}} \right) (\bar{V} \bar{V}_{кр} - b \cdot v) = v R T_{кр} \bar{T}, \quad \left(\bar{p} \frac{a}{27b^2} + \frac{a \cdot v^2}{\bar{V} 3b \cdot v \bar{V} 3b \cdot v} \right) (\bar{V} 3b \cdot v - b \cdot v) = v R T_{кр} \frac{8a}{27Rb},$$

$$\left(\frac{\bar{p}}{27} + \frac{1}{9\bar{V}^2} \right) (3\bar{V} - 1) = \bar{T} \frac{8}{27}, \text{ и получаем уравнение для безразмерных величин}$$

$$\left(\bar{p} + \frac{3}{\bar{V}^2} \right) (3\bar{V} - 1) = 8\bar{T}.$$

Полученное уравнение не зависит от параметров a , b . Поэтому оно справедливо для *всех* газов, которые описываются уравнением Ван-дер-Ваальса. Его называют *приведённым уравнением* Ван-дер-Ваальса. Из уравнения следует, что любые два безразмерных параметра также однозначно определяют третий независимо от свойств газа даже для газов, не являющихся идеальными. Такие состояния называются *соответственными*. Приведённое уравнение Ван-дер-Ваальса описывает *закон соответственных состояний*.



Нулевая производная $\frac{d\bar{p}}{d\bar{V}} = 0$ описывается линией $\bar{p} = \frac{3\bar{V} - 2}{\bar{V}^3}$. Из графика видно, что при $T > T_{\text{кр}}$ изотермы газа Ван-дер-Ваальса монотонно убывают с ростом объема. При меньших температурах изотерма имеет участок возрастания давления с увеличением объема газа, чего в реальных газах не наблюдается.

Отметим ещё одну особенность газа Ван-дер-Ваальса. Из приведенного уравнения выражаем давление $\bar{p} = \frac{8\bar{T}}{3\bar{V} - 1} - \frac{3}{\bar{V}^2}$. Простая арифметика показывает, что возможны такие положительные значения параметров \bar{T} и \bar{V} при которых давление отрицательно. Например, при $\bar{V} = 0,3$ и любой температуре \bar{T} : $\bar{p} = \frac{8\bar{T}}{-0,1} - \frac{3}{0,09} < 0$. Следовательно, уравнение Ван-дер-Ваальса применимо не во всем диапазоне изменения параметров. Опыт показывает, что уравнение достаточно точно описывает поведение некоторых реальных газов вблизи их критической точки. При этом, также, качественно точно описываются фазовые переходы жидкость-газ.

Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса.

Внутренняя энергия неидеального газа – это сумма кинетической энергии движения молекул и потенциальной энергии их взаимодействия

$$U = W_{\text{кин}} + W_{\text{пот}}.$$

Кинетическая энергия зависит от температуры. Потенциальная энергия взаимодействия отрицательная. При увеличении объема газа расстояние между молекулами увеличивается, поэтому абсолютное значение потенциальной энергии убывает и, в пределе бесконечного объема, обращается в ноль. Поэтому в этом случае $U \xrightarrow{V \rightarrow \infty} U_{\text{ид}} = \nu C_V T$.

Для любой адиабатически изолированной системы изменение внутренней энергии $dU = -\delta A = p dV$. Для идеального газа $dU_{\text{ид}} = -p_{\text{ид}} dV_{\text{ид}}$.

$$\text{Для газа Ван-дер-Ваальса } dU_{\text{ид}} = -\left(p + \frac{a \cdot \nu^2}{V^2}\right) d(V - b \cdot \nu) = -\left(pdV + \frac{a \cdot \nu^2}{V^2} dV\right)$$

$dU_{\text{ид}} = dU - \frac{a \cdot \nu^2}{V^2} dV$. Откуда, после интегрирования

$$U = \nu C_V T - \frac{a \cdot \nu^2}{V}$$

Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса зависит от объема. Если газ расширяется при постоянной внутренней энергии $U = \text{const}$, то температура газа уменьшается. Это, в частности происходит в случае, когда теплоизолированный газ расширяется без совершения работы против внешних сил, т.е. при адиабатном расширении в пустоту. (Это процесс расширения необратим). Явление понижения температуры неидеального газа при адиабатном расширении в пустоту называется эффектом Джоуля-Томсона. Оно наблюдается из-за того, что газ не является идеальным.