3.3. Теплоемкость.

3.3.1. Теплоемкость простейших процессов.

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

$$C = \frac{dQ}{dT} \tag{3.3.1}$$

Примечание 1: в этом параграфе температура измеряется в градусах, т.е. $T = T_k$, а энтропия имеет размерность, 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 dQ) и зависит от протекаемого процесса. Рассмотрим простейшие процессы.

1) *Изохорический процесс* $V = const, \quad dA = 0$. Тогда изменение внутренней энергии равно полученному теплу: $dQ = dE$, при этом внутренняя энергия есть функция состояния, причем теплота тоже. По определению (3.3.1) имеем для теплоемкости при постоянном объеме:

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

Т.к. при нагревании тела его энергия и энтропия растут, то C_V - положительная величина.

Примечание 2: идея о теплороде возникла из смещения понятий Q и E, т.е. из идеи, что тело обладает теплом. Опыты ранее проводились при постоянном объеме $dV = const$. Отсюда произошло и название “количество тепла”, “теплоемкость” и т.д.

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

$$E = \sum_i E_i = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}. \tag{3.3.3}$$

Согласно закону о равнораспределении энергии по степеням свободы на одну степень приходится энергия $\frac{1}{2}kT_k$. Тогда средняя энергия 1 *моля* идеального газа равна:

$$E = N_A \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}RT \tag{3.3.4}$$

и соответственно теплоемкость 1 *моля* одноатомного идеального газа при постоянном объеме равна:

$$C_V = \frac{3}{2}R = 12.5\frac{Дж}{Кмоль} \tag{3.3.5}$$

При этом получаем формулу для внутренней энергии идеального газа (ниже увидим, что в общем случае идеального газа C_V зависит от числа степеней свободы молекул):

$$E = C_V T + const \tag{3.3.6}$$

2) *Изобарический процесс* $p = const$. Теплоемкость при постоянном давлении получаем обычным путем:

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

Для 1 *моля* идеального одноатомного газа имеем $E = \frac{3}{2}RT$ и $pV = RT$, откуда получаем теплоемкость при постоянном давлении

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

Вообще для любого идеального газа справедливо соотношение Майера:

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

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.

Приложение 3: Принцип Ле Шателье: 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 dT и новое давление равно $p = \frac{R}{V}(T + dT)$. Если дать газу возможность расширяться, то (давление остается постоянным $p = const$) газ расширяется и охладится за счет совершения работы. То есть разогрев в этом случае меньше, чем разогрев при постоянном объеме: $(dT)_p < (dT)_V$. Поэтому, чтобы разогрев в процессе при постоянном давлении был таким же, необходимо добавить больше тепла.

3) *Изотермический процесс*: $T = const, dE = 0$ и, следовательно, $dQ = dA$, т.е. теплоемкость 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:

$$dQ = CdT = pdV + dE = pdV + C_V dT \qquad (3.3.10)$$

Откуда получаем:

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

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

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

Введем обозначение – показатель политропы:

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

тогда уравнение политропического процесса записывается:

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

В частности все элементарные процессы (изобарический, изохорический и изотермический) являются политропическими и их уравнения получаются из (3.3.14).

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

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

где показатель адиабаты γ равен:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \qquad (3.3.16)$$

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

Примеры:

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

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

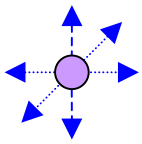
3.3.3. Теплоемкость и степени свободы. Зависимость теплоемкости от температуры.

Закон о равнораспределении энергии по степеням свободы - это закон классической электродинамики. Мы его фактически доказали, когда рассматривали средние энергии, приходящиеся на поступательные, вращательные и колебательные степени свободы.

Рассмотрим идеальный газ и различные типы его молекул.

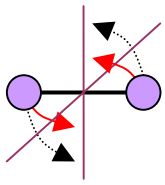
1) Одноатомный газ - три поступательных степени свободы:

$$C_V = \frac{3}{2}R \qquad (3.3.17)$$



2) Двухатомные молекулы с жесткой связью - 3 поступательных степени свободы + 2 вращательных степени = 5 степеней свободы. Тогда

$$C_V = \frac{5}{2}R \qquad (3.3.18)$$



3) Двухатомные молекулы с нежесткой связью - 3 поступательных степени свободы + 2 вращательных степени + 1 колебательная степень свободы. На колебательную степень свободы приходится две половинки $kT/2$, т.е. kT. Тогда

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

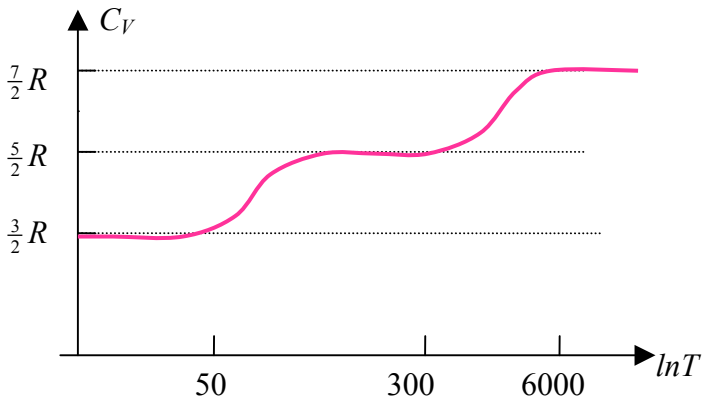
4) Многоатомная молекула - тогда введем $i = i_{пост} + i_{вращ} + 2i_{колеб}$ (где $i_{пост}$, $i_{вращ}$, $i_{колеб}$ - числа соответствующих степеней свободы) и теплоемкость:

$$C_V = \frac{i}{2}R, \quad C_p = \frac{i+2}{2}R \qquad (3.3.20)$$

Эти простые формулы хорошо описывают теплоемкости многих газов (одноатомных и многих двухатомных) при комнатной температуре. Для 3-х атомных газов наблюдаются чаще отклонения от эксперимента. Эксперимент показал, что C_v существенно зависит от температуры.

Рассмотрим зависимость теплоемкости от температуры. Для 2-х атомной молекулы (типа H_2) имеем на рисунке ниже. Из него видно, что теплоемкость меняется с температурой. Такая зависимость показывает, что классический закон равнораспределения энергии по степеням свободы не всегда справедлив или справедлив не при всех температурах. Понимание такой зависимости было достигнуто в квантовой физике, где учитывается, что энергия молекул принимает дискретные значения.

Пусть расстояние между двумя уровнями энергии равно $\Delta E = E_2 - E_1$. Тогда если внутренняя энергия теплового движения такая, что $kT_k << \Delta E$, то этой энергии не хватает, чтобы возбудить уровень энергии E_2 и соответствующую степень свободы. Т.е. при расчете теплоемкости надо учитывать степени свободы, связанные только с уровнем энергии E_1. Уровень E_2 в теплоемкости не проявляется.



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

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

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

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

С ростом температуры происходит включение степеней свободы. Только при достаточно высоких температурах $kT_k > \Delta E_{кол}$ газ ведет себя в соответствии с классическим законом равнораспределения.

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 не находятся в покое, они совершают малые тепловые колебания относительно положений равновесия. Пусть колебания совершаются вдоль оси OX, тогда энергия такого осциллятора равна:

$$E = \frac{mV^2}{2} + \frac{\kappa x^2}{2} \qquad (3.3.21)$$

где m масса атома, κ упругая постоянная. В §2.5 главы 2 было показано, что на 1 колебательную степень свободы приходится энергия $T = kT_k$. Из расчета видно, что $T/2$ возникла из-за усреднения кинетической энергии колебательного движения, а $T/2$ - из-за потенциальной энергии колебательного движения.

Если учесть, что атомы в кристаллической решетке колеблются в пространстве по 3-м осям OX, OY, OZ, то средняя энергия атома будет равна $\langle E \rangle = 3T$, а тела состоящего из N атомов равна:

$$\langle E \rangle = 3NT \qquad (3.3.22)$$

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

$$\langle E \rangle = 3N_A kT_k = 3RT_k\,. \qquad (3.3.23)$$

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

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

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

$$C_V = 3R = 25 \frac{Дж}{K \cdot моль}\,. \qquad (3.3.25)$$

При низких температурах наблюдается отклонение теплоемкости твердых тел от закона Дюлонга и Пти, что связано с квантовыми свойствами поведения молекул в твердом теле.