

Лекция 12. Теплоемкость идеального газа при изопроцессах

Адиабатический процесс,
уравнение Пуассона.

Политропический процесс.

Теплоемкость и работа в
политропических процессах.

Газ Ван-дер-Ваальса.

Внутренняя энергия газа Ван-дер-
Ваальса.

Мудрые люди обдумывают свои мысли,
глупые провозглашают их.

Г. Гейне

Учение без размышления бесполезно,
размышление без учения опасно.

Конфуций

Теплоёмкость идеального газа при изопроцессах

Теплоёмкость тела характеризуется количеством теплоты, необходимой для нагревания этого тела на один градус

$$C = \frac{dQ}{dT}.$$

Единица измерения теплоемкости: $[C] = \text{Дж/К}$.

Теплоёмкость — величина неопределённая, поэтому используют понятия *удельной* и *молярной теплоёмкости*.

Удельная теплоёмкость $C_{\text{уд}}$ или c – есть количество теплоты, необходимое для нагревания 1 кг вещества на 1 градус:

$$C_{\text{уд}} = c = \frac{dQ}{m dT} \quad [C_{\text{уд}}] = \text{Дж}/(\text{кг К}).$$

Для газов удобно пользоваться **молярной теплоемкостью** C_{μ} – количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моля газа на 1 градус:

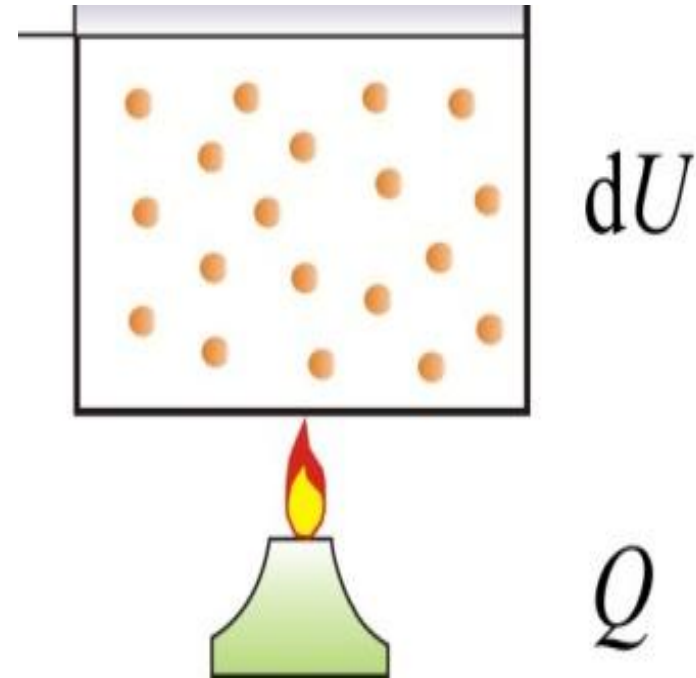
$$C_{\mu} = \frac{dQ}{\nu dT}$$

$$C_{\mu} = C_{\text{уд}} \mu \quad [C_{\mu}] = \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

1. Изохорный процесс

Если газ нагревать *при постоянном объёме*, то всё подводимое тепло идёт на нагревание газа, то есть изменение его внутренней энергии.

Теплоёмкость при постоянном объёме C_V



В общем случае

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

так как U может зависеть не только от температуры.

В случае идеального газа справедлива формула

$$dU_\mu = C_V dT$$

Из чего следует

$$U_\mu = \int_0^T C_V dT = C_V T \quad \text{или} \quad U_\mu = C_V T$$

средняя энергия молекулы равна $(i/2)kT$. Следовательно,

$$U_M = N_A \langle \epsilon \rangle = \frac{i}{2} N_A kT = \frac{i}{2} RT$$

$$C_V = \frac{i}{2} R$$

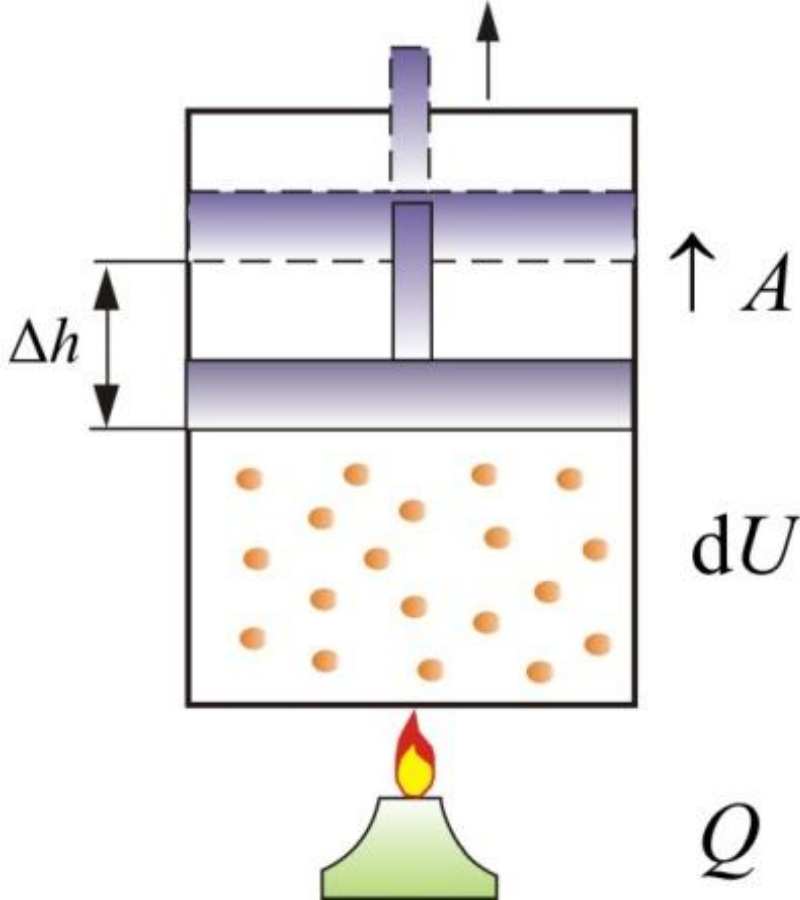
2. Изобарный процесс

Проводимое тепло
затрачивается и на
нагревание и на
совершение работы

$$C_P > C_V.$$

C_P – теплоемкость при постоянном давлении

Если нагревать газ при постоянном давлении P в сосуде с поршнем, то поршень поднимется на некоторую высоту h , то есть **газ совершит работу.**



Связь между C_p и C_v

$$C_p = C_v + R.$$

Пусть мы нагреваем один моль идеального газа **при постоянном объёме**. Из первого начала термодинамики:

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

$$dQ = dU, \text{ т.к. } dA = 0$$

т.е. бесконечно малое приращение количества теплоты, dQ равно приращению внутренней энергии dU .

Теплоемкость при постоянном объёме будет равна:

$$C_v = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU_\mu}{dT}.$$

ранее показано

$$C_v = \frac{i}{2} R$$

Вывод уравнения Майера

$$\delta Q = dU_M + PdV$$

$$\frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU_M}{dT} + \frac{PdV}{dT}$$

$$C_P = \frac{dU_M}{dT} + P \left(\frac{\partial V_M}{\partial T} \right)_P$$

$$C_P = C_V + P \left(\frac{\partial V_M}{\partial T} \right)_P$$

$$PV_M = RT \rightarrow V_M = \frac{RT}{P}$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial V_M}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}$$

→

$$C_P = C_V + R.$$

2020 г. Чуев А.С.

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

Уравнение Майера

$$C_P = C_V + R.$$

Это уравнение Майера для одного моля газа.

Из него следует физический смысл универсальной газовой постоянной.

R – численно равна работе, совершаемой одним молем идеального газа при нагревании на один градус при изобарическом процессе.

Используя это соотношение, Роберт Майер в 1842 г. вычислил механический эквивалент теплоты: **1 кал = 4,19 Дж.**

Для произвольного количества газов:

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

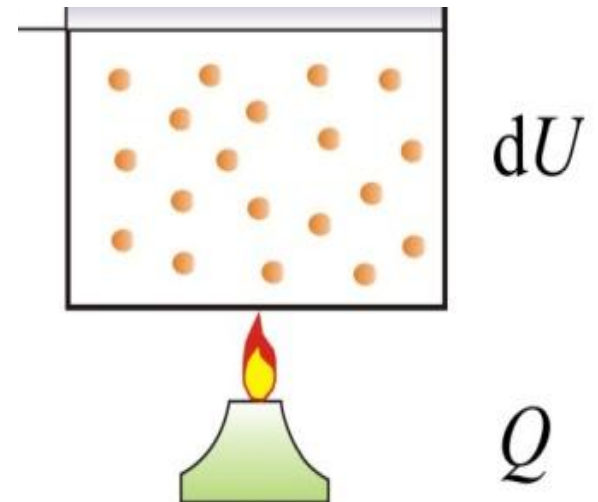
$$C_P = \frac{m}{\mu} \frac{(i + 2)}{2} R.$$

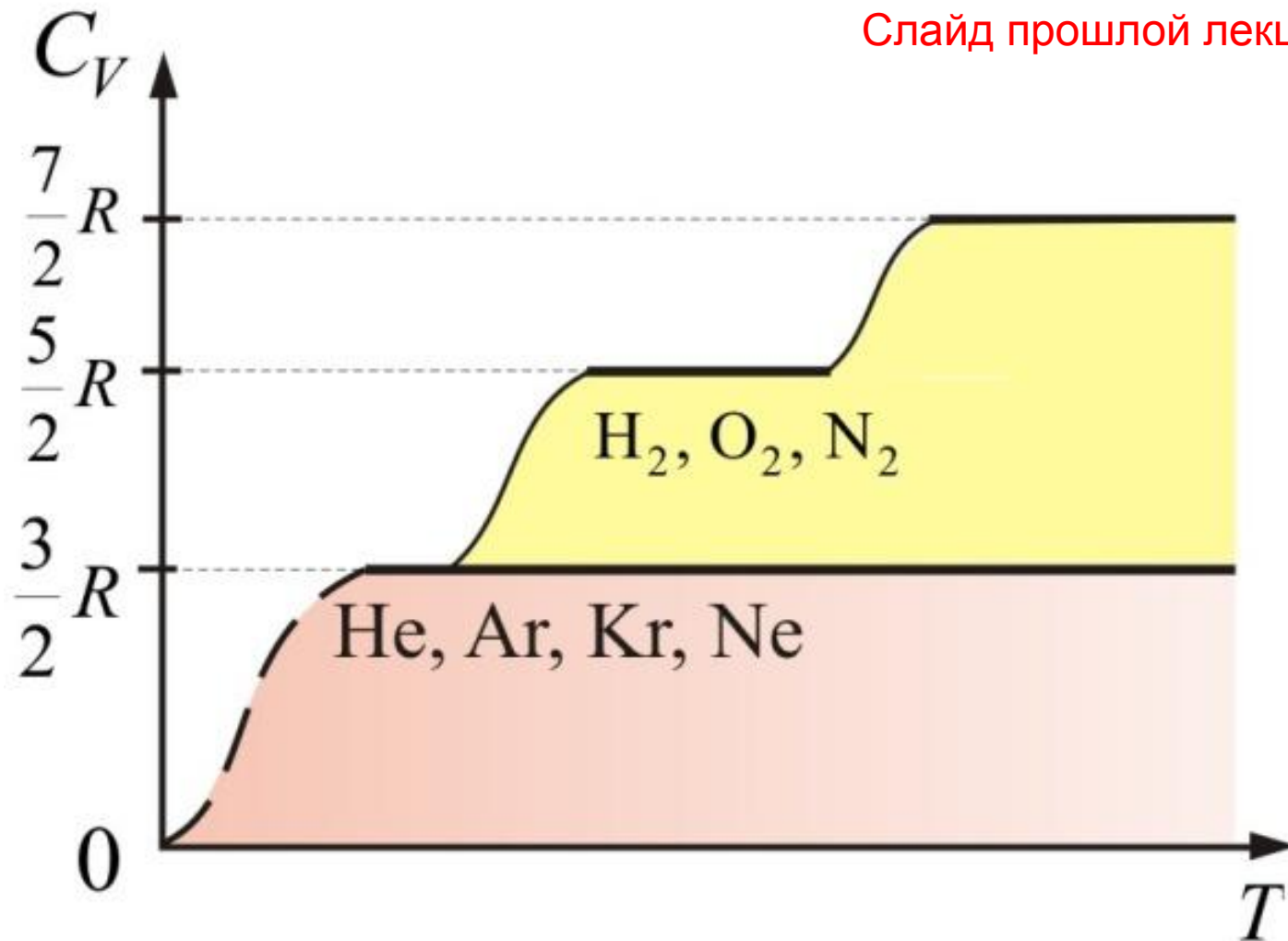
Из теории следует, что C_V не зависит от температуры. Однако это оказывается не верно при больших температурах.

Внутренняя энергия идеального газа является только функцией температуры (*и не зависит от V , P и т.п.*), поэтому формула $U_\mu = C_V T$ справедлива для любого процесса.

Для произвольной массы идеального газа:

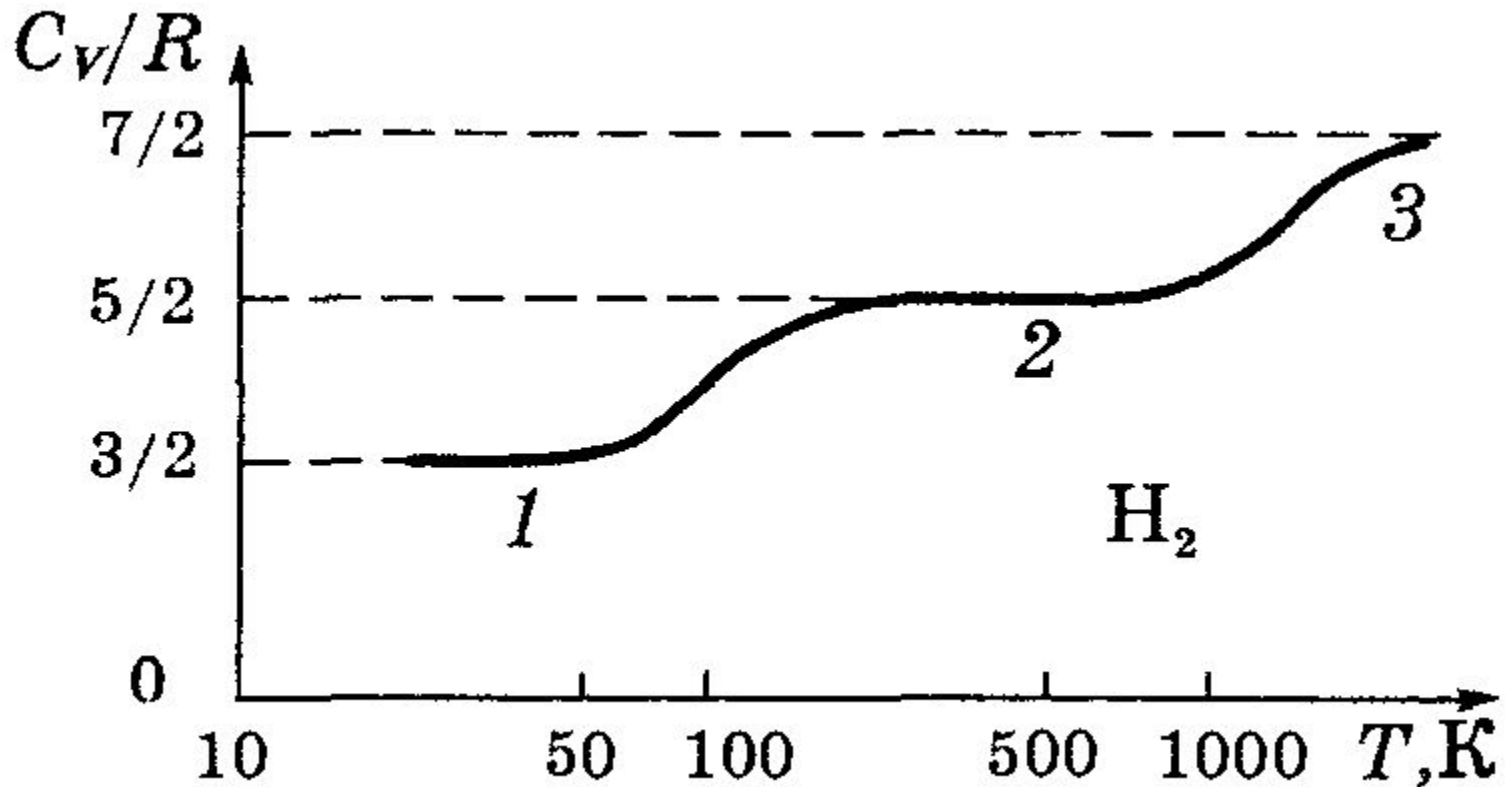
$$U = \frac{m}{\mu} C_V T.$$





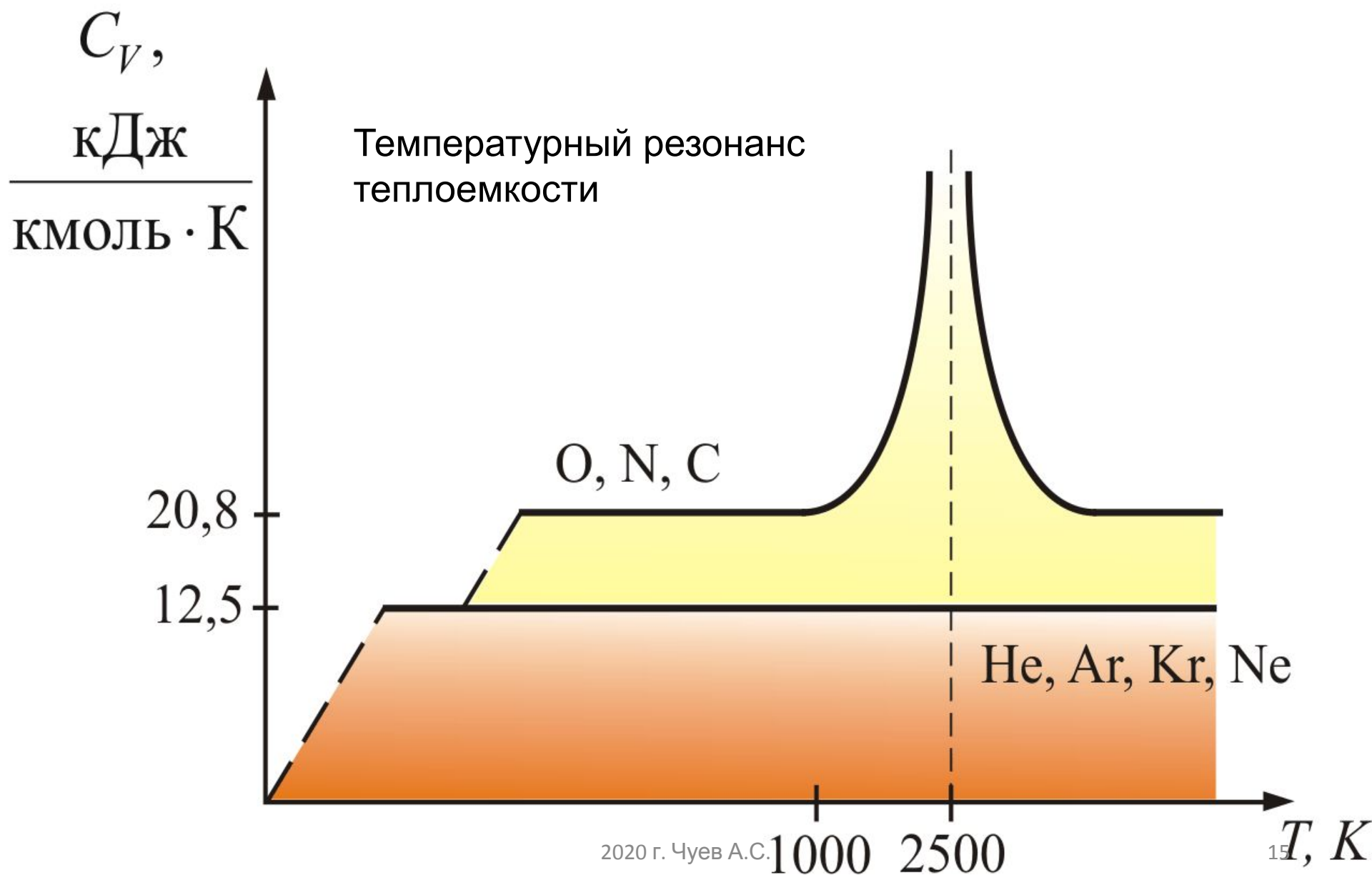
Экспериментальная зависимость молярной теплоемкости газов от температуры

Изменение теплоемкости с температурой



$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} r(r + 1), \quad E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right),$$

Изменение теплоемкости с температурой



Дискретные изменения энергии молекул

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} r(r + 1), \quad E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right),$$

где r — вращательное квантовое число ($r = 0, 1, 2, \dots$), v — колебательное ($v = 0, 1, 2, \dots$), I — момент инерции молекулы относительно той или иной главной оси, ω — собственная частота колебаний, $\hbar$ — постоянная Планка ($\hbar = h/2\pi$).

3. АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС.

Уравнение Пуассона

Адиабатический процесс - процесс, происходящий без теплообмена с окружающей средой.

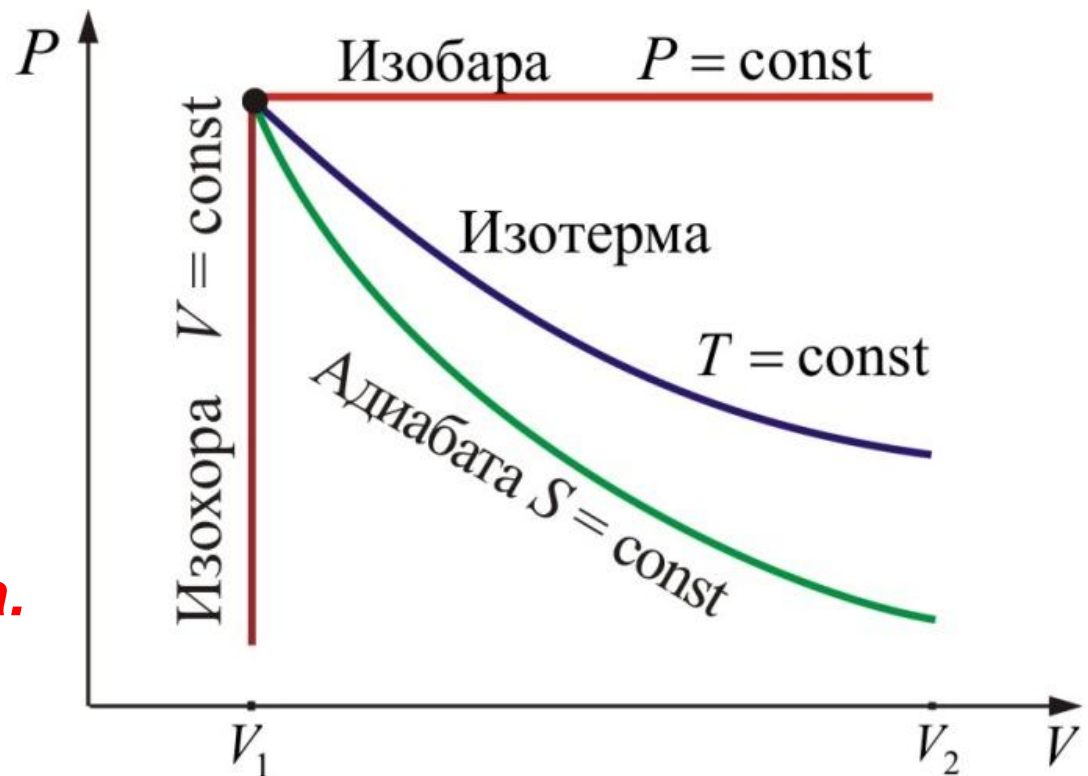
Адиабатический по иному изоэнтропийный процесс ($\Delta S = 0$, $S = \text{const}$).

Уравнение адиабаты:

$$PV^\gamma = \text{const}$$

где γ – показатель (постоянная) адиабаты.

На рис. показаны
графики различных
изопроцессов в PV -
координатах. Как
видно из рисунка,
**адиабата идет
круче, чем изотерма.**



Адиабатический процесс характеризуется показателем адиабаты γ

Показатель адиабаты зависит от i , то есть строения молекул:

$$C_V = \frac{i}{2} R, \quad C_p = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R.$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i}.$$

Выражение внутренней энергии идеального газа с участием показателя адиабаты

Уравнение Майера

$$C_p = C_v + R.$$

С участием показателя адиабаты:

$$\gamma = 1 + \frac{R}{C_v}$$

$$C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$C_p = \frac{R\gamma}{\gamma - 1}$$

$$dU = C_v dT \longrightarrow$$

$$U = \frac{\nu \cdot RT}{\gamma - 1} = \frac{PV}{\gamma - 1}$$

Вывод уравнения адиабаты

Из первого начала ТД, с учетом:

$$U = \frac{\nu \cdot RT}{\gamma - 1} = \frac{PV}{\gamma - 1}$$

$$\delta Q = d\left(\frac{PV}{\gamma - 1}\right) + PdV$$

$$d(PV) + (\gamma - 1)PdV = VdP + PdV + \gamma PdV - PdV = 0$$

$$VdP + \gamma PdV = 0 \text{ разделим на } PV$$

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \rightarrow \gamma d(\ln V) + d(\ln P) = 0 \rightarrow$$

$$\ln V^\gamma + \ln P = c$$

$$PV^\gamma = \text{const}$$

Уравнение
Пуассона

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma,$$

*- постоянная адиабаты
(коэффициент Пуассона)*

Сделав подстановки из $PV = \nu RT$

В $PV^\gamma = \text{const}$ его можно преобразовать:

$$PV^\gamma = \frac{\nu RT}{V} V^\gamma \sim TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

$$PV^\gamma = TV^{\gamma-1} = T \left(\frac{\nu RT}{P} \right)^{\gamma-1} \sim P^{1-\gamma} T^\gamma = TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const}$$

для газовой смеси $\gamma = C_p/C_v$

$$\gamma = \frac{\nu_1 C_{p1} + \nu_2 C_{p2}}{\nu_1 C_{v1} + \nu_2 C_{v2}}.$$

Работа при адиабатическом процессе

Положительная работа осуществима лишь за счет уменьшения внутренней энергии

$$\text{При} \quad \delta Q = 0 \quad \delta A = -dU$$

$$A = -[vC_V(T_2 - T_1)] = v \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2) = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right)$$

С учетом: $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$; $P V^\gamma = P_1 V_1^\gamma$ и $P_1 V_1 = v R T_1$

уравнение для работы можно преобразовать, придав иной вид:

$$A = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] = \frac{v R T_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]$$

4. Политропический процесс.

*Процесс, при котором теплоёмкость газа остаётся постоянной. **C = const.***

Политропический процесс – самый общий из всех изопроцессов.

Уравнение политропы: $PV^n = const$

где n – показатель политропы

Вывод уравнения политропы

Для моля $CdT = C_V dT + PdV$ (1)

$PV = RT$ дифференцируем, получая $PdV + VdP = RdT$

$$dT = \frac{PdV + VdP}{R} \quad \text{подставляем в (1)}$$

$$(C - C_V)(PdV + VdP) = RPdV$$

$$(C - C_V - R)PdV + (C - C_V)VdP = 0$$

Заменяем $(C_V + R)$ на C_P и делим на PV

$$(C - C_P)\frac{dV}{V} + (C - C_V)\frac{dP}{P} = 0 \quad \text{проинтегрируем}$$

$$(C - C_P)\ln V + (C - C_V)\ln P = \text{const}$$

продолжение вывода уравнения политропы

Разделим все на $(C - C_V)$ тогда при $C \neq C_V$

$$\frac{(C - C_P)}{(C - C_V)} \ln V + \ln P = \text{const}$$

$$PV^n = \text{const}$$

Уравнение
политропы

где

$$n = \frac{C - C_P}{C - C_V}$$

– показатель политропы

Отсюда можно получить:

$$C = \frac{nC_V - C_P}{n - 1}$$

Уравнение политропы преобразуемо :

$$PV^n = \text{const}$$

по аналогии с преобразованием уравнения адиабаты выводится

$$TV^{n-1} = \text{const}$$

$$P^{1-n} T^n = TP^{\frac{1-n}{n}} = \text{const}$$

Если уравнение $n \cdot PdV + VdP = 0$ умножить на $C - C_V$

То получим уравнение политропы в дифференциальном виде:

$$(C - C_P)PdV + (C - C_V)VdP = 0$$

Выводы из последнего уравнения:

При $C = C_V$ $(C - C_P)PdV = 0$

Отсюда : $dV = 0$ и $V = const$

Аналогичный вывод делается при

$$C = C_P$$

Тогда $dP = 0$ и $P = const$

Работа ИГ в политропических процессах

Политропный:

Формула: 1) $A = Q - \Delta U = C_n \Delta T - C_V \Delta T = (C_n - C_V) \Delta T$

Для ν молей $C_n - C_V = -\nu R / (n - 1)$,

$$A = \frac{\nu R (T_1 - T_2)}{n - 1} = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n - 1}.$$

2) $A_{1-2} = \int_{V_1}^{V_2} P dV$. т. к. $PV^n = P_1 V_1^n = P_2 V_2^n$; $P = P_1 V_1^n / V^n$

$$A_{1-2} = P_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} \quad \text{При } n \neq 1 \quad \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{V_1^{n-1}} - \frac{1}{V_2^{n-1}} \right)$$

$$A_{1-2} = \frac{P_1 V_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right] = \frac{\nu R T_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]$$

Формула 2 применима при расчетах изотермических процессов.

Работа и внутренняя энергия ИГ в политропических процессах

Изобарный процесс: $P \sim \frac{T}{V}$

$$A_{1-2} = P\Delta V = \nu R\Delta T$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v}$$

$$C_v = R/(\gamma - 1)$$

$$\Delta A = (\gamma - 1)\Delta U$$

$$U = C_v T$$

$$U = \frac{\nu R T}{\gamma - 1} = \frac{pV}{\gamma - 1}$$

$$\Delta U = \frac{\nu R \Delta T}{\gamma - 1} = \frac{P \Delta V}{\gamma - 1} = \frac{\Delta A}{\gamma - 1}$$

$$\Delta A = \Delta Q - \Delta U = \Delta Q - \frac{\Delta A}{\gamma - 1}$$

$$\Delta A = \Delta Q \frac{\gamma - 1}{\gamma}$$

$$\Delta Q = \Delta A \frac{\gamma}{\gamma - 1}$$

Работа и внутренняя энергия ИГ в политропических процессах

Изотермический:

$$\Delta A = \Delta Q$$

$$\Delta U = 0$$

$$n = 1$$

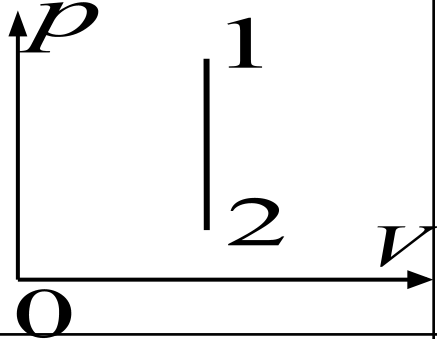
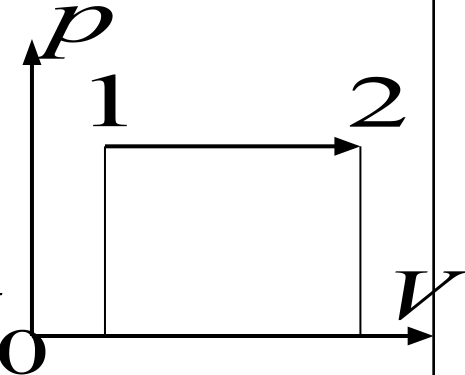
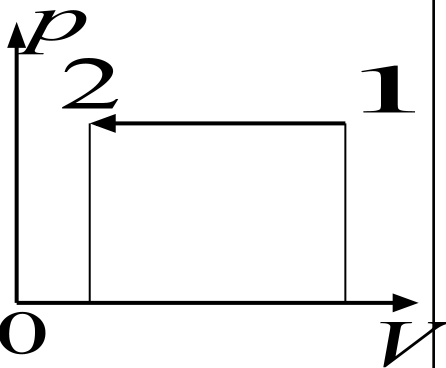
$$A_{1-2} = P_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n}$$

$$A_{1-2} = \nu R T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Изохорный:

$$A = 0$$

$$\Delta U = \Delta Q = \frac{V \Delta P}{\gamma - 1} = \frac{\nu R \Delta T}{\gamma - 1}$$

Процесс	Условие протекания	Первое начало	ΔU	A
Изохорное охлаждение $V = const$		$Q = \Delta U$ ($Q < 0$)	$\Delta U = Q$ ($\Delta U < 0$)	0
Изобарное расширение $p = const$		$Q = \Delta U + A$ ($Q > 0$)	$\Delta U = Q - A$ ($\Delta U > 0$)	$p(V_2 - V_1) =$ $= \frac{m}{\mu} R(T_2 - T_1)$ ($A > 0$)
Изобарное сжатие $p = const$		$Q = \Delta U + A$ ($Q > 0$)	$\Delta U = Q - A$ ($\Delta U < 0$)	$p(V_2 - V_1) =$ $= \frac{m}{\mu} R(T_2 - T_1)$ ($A < 0$)

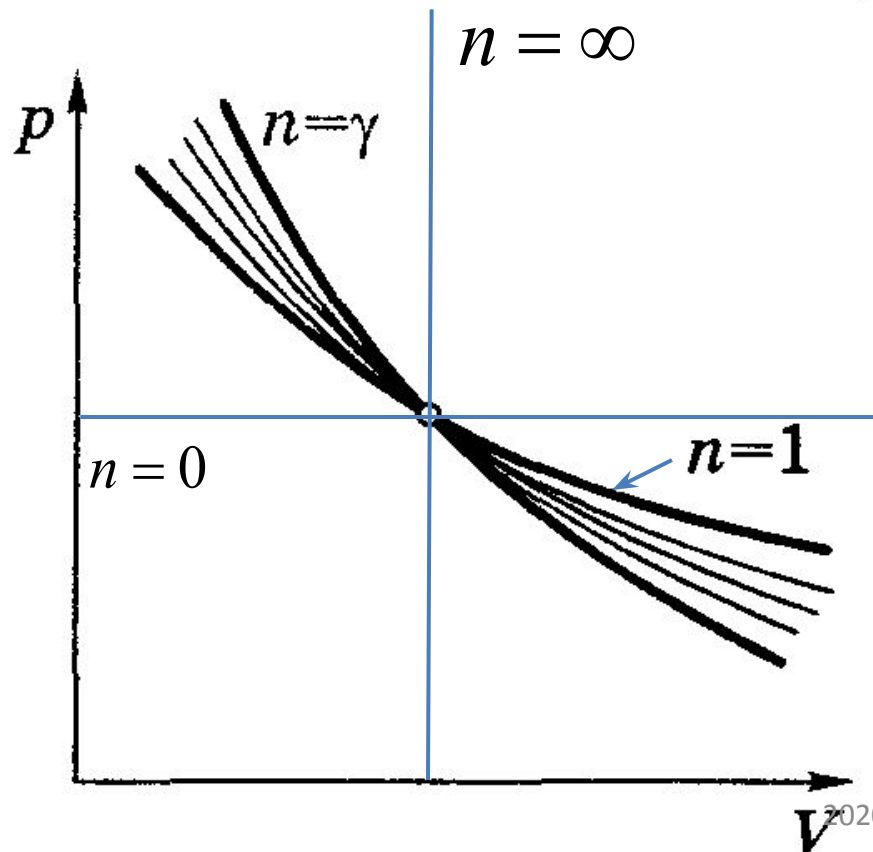
Const	ΔA	ΔU	ΔQ	ΔS
P	$\Delta A = P\Delta V = \nu R\Delta T$ $\Delta A = \Delta Q \frac{\gamma-1}{\gamma}$	$\Delta U = \frac{P\Delta V}{\gamma-1} = \frac{\nu R\Delta T}{\gamma-1};$ $\Delta U = \frac{\Delta A}{\gamma-1} = \frac{\Delta Q}{\gamma}$	$\Delta Q = \Delta U + \Delta A;$ $\Delta Q = \Delta A \frac{\gamma}{\gamma-1}$	$\Delta S = \gamma R \ln \frac{V_2}{V_1}$
V	$\Delta A = 0$	$\Delta U = \Delta Q = \frac{V\Delta P}{\gamma-1} = \frac{\nu R\Delta T}{\gamma-1}$		$\Delta S = \gamma C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$
T	$\Delta A = \Delta Q$	$\Delta U = 0$	$\Delta Q = \gamma R T \ln \frac{V_2}{V_1} =$ $= \gamma R T \ln \frac{P_1}{P_2}$	$\Delta S = \gamma C_P \ln \frac{V_2}{V_1}$
S	$\Delta A = -\Delta U = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma-1}$	$\Delta U = \frac{P\Delta V}{\gamma-1} =$ $= \frac{\nu R T_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]$	$\Delta Q = 0$	$\Delta S = 0$

Показатель политропы и теплоемкость в изопроцессах

Изопроцесс	Характеристика	Значение n	Тепло- емкость
Адиабатический	$\delta Q = 0$	$n = \gamma$	$C = 0$
Изобарический	$P = \text{const}$	$n = 0$	$C = C_P$
Изотермический	$T = \text{const}$	$n = 1$	$C = \infty$
Изохорический	$V = \text{const}$	$n = \pm\infty$	$C = C_V$
Политропический	$C = \text{const}$	$n = \frac{C - C_P}{C - C_V}$	$C = \frac{nC_V - C_P}{n - 1}$

Интересный результат обнаруживается
в случае $1 < n < \gamma$.

$$C_n = \frac{n - \gamma}{(\gamma - 1)(n - 1)} R.$$



в этом случае $C_n < 0$.

Видно, что в этом случае $C_n < 0$. Это значит, что мы сообщаем тепло системе, а она охлаждается, поскольку знаки $d'Q$ и dT должны быть при этом противоположными. Это относится ко всем политропическим процессам, «промежуточным» между изотермическим и адиабатическим

Газ Ван-дер-Ваальса

Уравнение Ван-дер-Ваальса для произвольного количества вещества ν реального газа **учитывает конечный объем молекул νb и их взаимодействие между собой $\nu^2 a/V^2$:**

$$\left(P + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu R T$$

где a и b – постоянные Ван-дер-Ваальса

V – объем, занимаемый газом;

P – давление газа на стенки сосуда.

Поправка $\frac{v^2 a}{V^2}$ касается давления.

Межмолекулярное притяжение эквивалентно существованию в газе некоторого внутреннего давления P^* (иногда его называют статическим давлением).

Поправка $v b$ в уравнении состояния идеального газа учитывает собственный объем, занимаемый молекулами реального газа.

Согласно модели Ван-дер-Ваальса, силы притяжения между молекулами (*силы Ван-дер-Ваальса*) обратно пропорциональны шестой степени расстояния между ними, или второй степени объема, занимаемого газом. Считается также, что силы притяжения суммируются с внешним давлением.

Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса

Энергия одного моля газа Ван-дер-Ваальса

слагается из:

- *внутренней энергии молекул газа;*

- *кинетической энергии теплового движения центра масс молекул*

$$E_k = \int_0^T C_V dT$$

- *потенциальной энергии взаимного притяжения молекул*

$$E_n = -a / V_m$$

Избыточное внутреннее давление P_i

пропорционально квадрату концентрации числа частиц

$$P_i \sim n_S n_V \sim N^2/V^2,$$

где N – полное число частиц в сосуде объема V .

Если $N = N_A$ – в сосуде находится один моль газа, то:

$$P_i = a/V^2,$$

где a – постоянная величина, своя для каждого сорта газа.

В случае ν -молей $P_i = \nu^2 a/V^2$.

Дополнительное *давление* газа Ван-дер-Ваальса за счет взаимного притяжения молекул равно a/V_m^2 , тогда *потенциальная энергия данного взаимодействия равна*

$$E_n = \int_{\infty}^{V_m} \left(a / V_m^2 \right) dV_m = -a / V_m$$

$$\boxed{E_n = -a / V_m}$$

V_m — молярный объем: $V_m = V/\nu$, $\nu = m/\mu$.

Знак «минус» указывает на то, что между молекулами действуют силы притяжения.

Внутренняя энергия реального газа наряду с кинетической энергией хаотического движения частиц $\nu C_V T$ включает и потенциальную энергию их притяжения $\nu a/V_m$

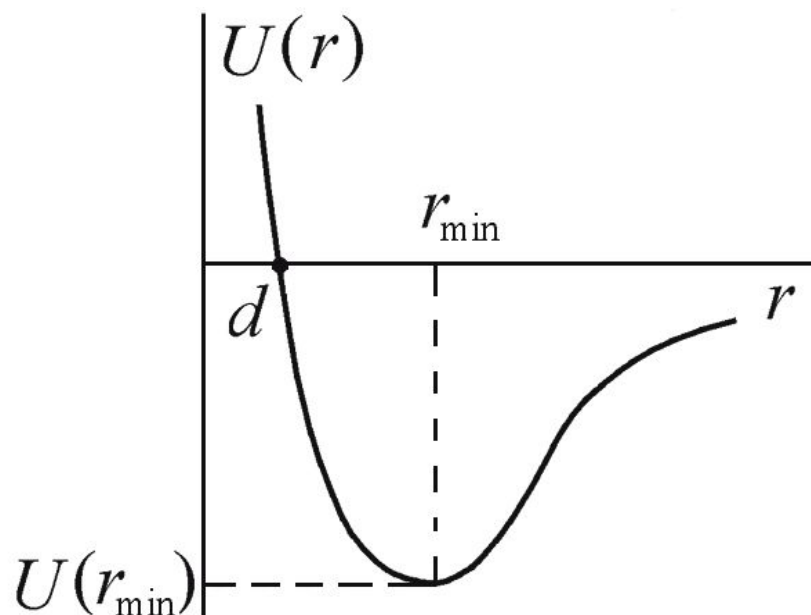
$$U = \nu \left(C_V T - \frac{a}{V_m} \right)$$

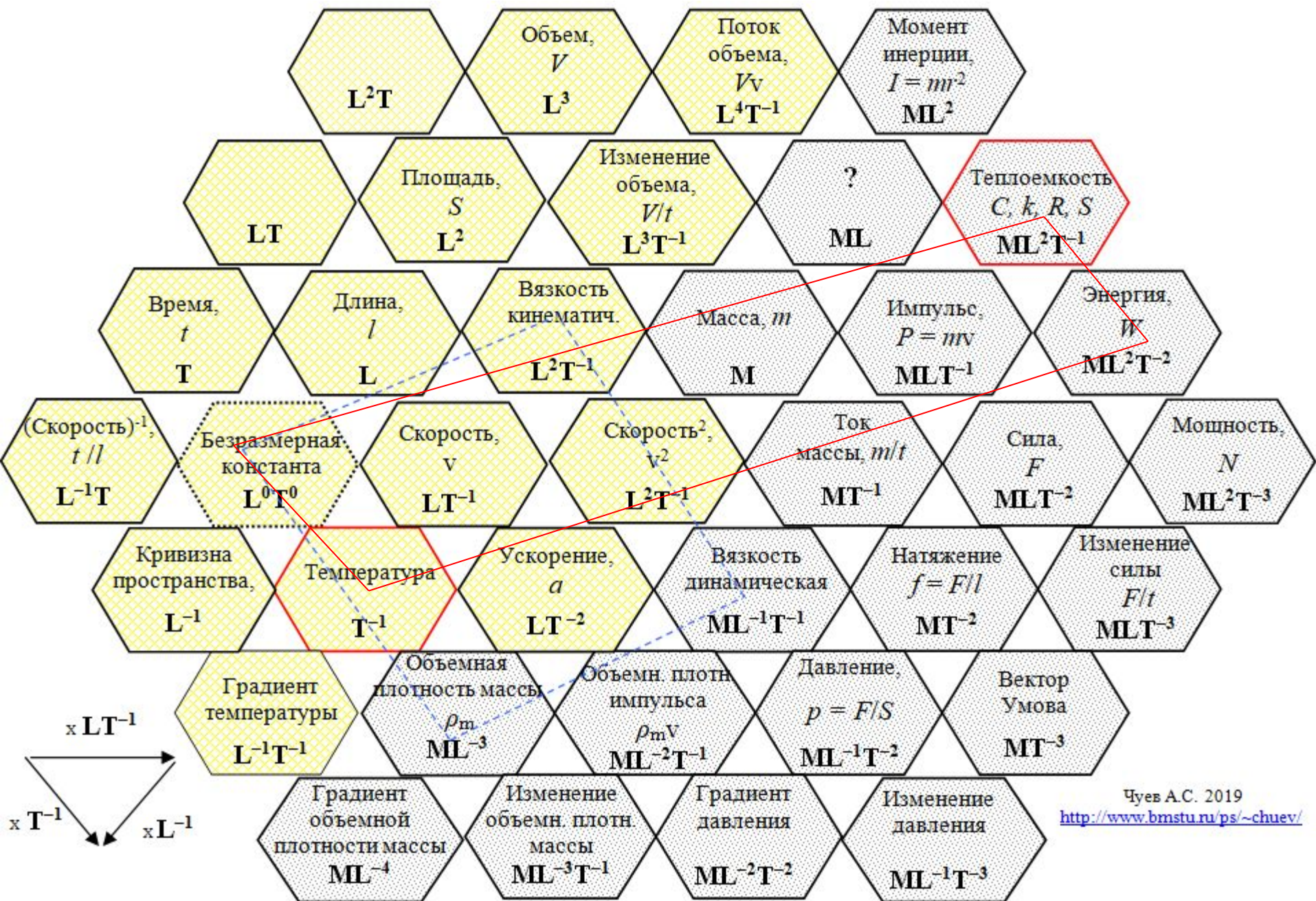
где C_V — молярная теплоемкость газа при постоянном объеме.

Полагают, что $U(r = \infty) = 0$ – при больших расстояниях потенциальная энергия взаимодействия равна нулю.

В этом случае кривая взаимодействия описывается *потенциалом Леннарда-Джонса* :

$$U(r) = -ar^{-6} + br^{-12}$$





Чуев А.С. 2019

<http://www.bmstu.ru/ps/~chuev/>

Конец лекции 12