

**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

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \text{ (Дж/К)}.$$

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).

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

$\nu$  – количество молей вещества,  $C_M$  – молярная теплоемкость вещества

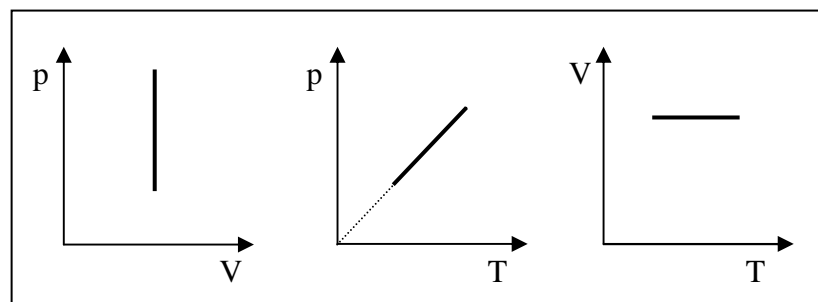
*Замечание:* Поскольку в выражение для количества теплоты входит разность температур, то температуру можно брать хоть в градусах Цельсия, хоть в Кельвинах.

Из формулы видно, что если температура тела увеличивается, то количество теплоты считается положительным, а если уменьшается, то отрицательным.

Рассмотрим различные процессы.

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  $Q = \Delta U$ .

По определению 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:

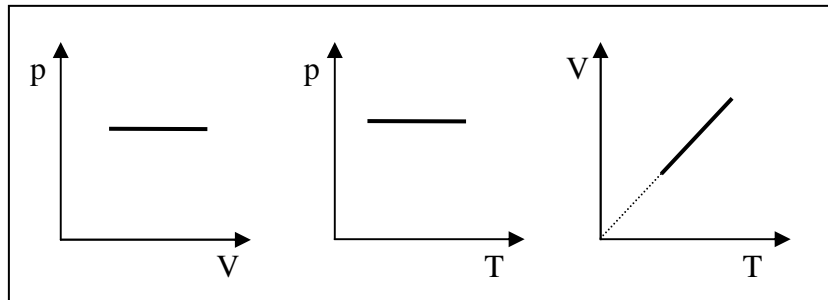
$$Q_{V=\text{const}} = \nu \cdot C_V \cdot \Delta T = \nu \cdot \frac{i}{2} R \cdot \Delta T.$$

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

*Следствие:* изменение внутренней энергии идеального газа:  $\Delta U = \nu \cdot C_V \cdot \Delta T$ .

	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 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 для изобарического процесса, то

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

Отсюда для *молярной изобарной теплоемкости*:

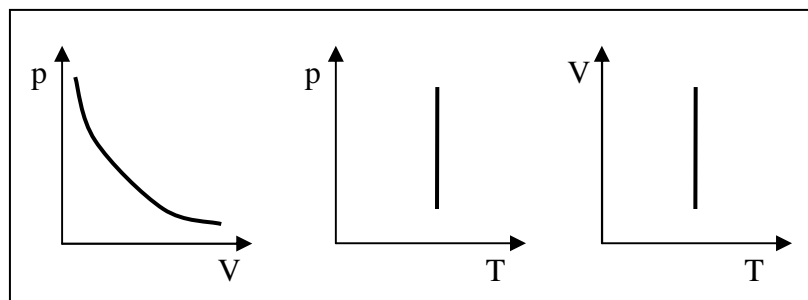
$$C_P = C_V + R$$

- 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 на совершение газом работы:  $Q=A$  – это первое начало термодинамики для изотермического процесса.

Работа газа

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

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  $Q=0$ . 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  $dU + p dV = 0$ ,

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

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

Из соотношения Майера  $C_V + R = C_P$ . Делим на  $pV$

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

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 $i=6$
$\gamma$	$\gamma = \frac{5}{3}$	$\gamma = \frac{7}{5}$	$\gamma = \frac{4}{3}$

#### 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  $\frac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = \text{const}$ .

2. Работа газа при адиабатическом процессе равна убыли внутренней энергии

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

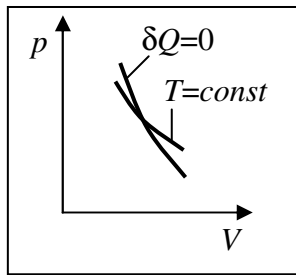
С другой стороны, если  $pV^\gamma = \text{const}$ , то, например,  $pV^\gamma = p_1 V_1^\gamma$ , откуда  $p = \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma}$

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

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

Для изотермического процесса:  $p = \frac{\text{const}}{V}$ ,  $\frac{dp}{dV} = -\frac{\text{const}}{V^2}$  - 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.



В точке пересечения графиков адиабата убывает быстрее, чем изотерма.

*Замечания.*

1. Скорость звуковых колебаний в газе  $v = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}}$ . Плотность газа

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{const}{V}.$$

Звуковые колебания в воздухе можно считать адиабатическим процессом, для которого

$pV^\gamma = const$ , откуда  $\frac{p}{\rho^\gamma} = const$ . Следовательно,  $d\left(\frac{p}{\rho^\gamma}\right) = \frac{dp}{\rho^\gamma} - \gamma \frac{p}{\rho^{\gamma+1}} d\rho = 0$ . Тогда  $\frac{dp}{d\rho} = \gamma \frac{p}{\rho}$  и

$$v = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}}. \text{ Для идеального газа из уравнения Менделеева-Клапейрона } \rho = \frac{m}{V} = \frac{p\mu}{RT}, \frac{p}{\rho} = \frac{RT}{\mu}$$

$$v = \sqrt{\gamma \frac{RT}{\mu}}. \text{ Для воздуха } \gamma \approx 1,4. \text{ При } T=300 \text{ К скорость звука в воздухе } v \approx 347 \text{ м/с.}$$

2. Теплоёмкость, вообще говоря, не является постоянной величиной, а зависит, например, от температуры. Для водорода  $H_2$  при  $T \approx 50 \text{ К}$   $C_V = \frac{3}{2}R$ , а в диапазоне  $T \approx 300 \dots 400 \text{ К}$   $C_V = \frac{5}{2}R$ , при высокой температуре  $C_V = \frac{7}{2}R$ . Это говорит о влиянии колебательных степеней свободы для реального газа.

### Политропический процесс

*Политропический процесс* – термодинамический процесс, протекающий при постоянной теплоёмкости  $C = const$ . Вывод уравнения для политропического процесса (аналогично для адиабатического процесса)

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

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

$$\text{Показатель политропического процесса } n = \frac{C - C_P}{C - C_V}.$$

Уравнение политропического процесса  $pV^n = const$ .

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

Частные случаи политропического процесса

1) Пусть  $C \rightarrow C_V$ . Тогда  $n \rightarrow \infty$ . Уравнение политропического процесса можно записать в виде

$$p^{\frac{1}{n}} V = const, \text{ тогда } \lim_{n \rightarrow \infty} p^{\frac{1}{n}} V = V = const - \text{изохорический процесс.}$$

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. Это приводит к уменьшению давления. Для примера рассмотрим небольшой сосуд, полностью заполненный водой при температуре  $T = 300 \text{ K}$ . 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  $\rho = 1000 \text{ кг/м}^3$ , то давление газа в сосуде будет равно  $p = \frac{\rho RT}{\mu} = \frac{1000 \cdot 8,31 \cdot 300}{0,018} = 1385 \cdot 10^5 \text{ Па}$ , т.е. в 1385 раз больше атмосферного. Конечно, у реальных газов отличие не будет таким большим, как у жидкости.

Как показывает основное уравнение МКТ  $p = \frac{2}{3} n W_{кин}^{пол}$  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. В сильно разреженном газе можно пренебречь взаимодействием между молекулами. Для учёта уменьшения давления для реального газа надо ввести поправку к давлению идеального газа

$$p = p_{ид} - \frac{a \cdot v^2}{V^2}, \text{ откуда } p + \frac{a \cdot v^2}{V^2} = p_{ид}.$$

Идеальный газ состоит из материальных точек, не имеющих размеров. Поэтому объем молекул можно не учитывать. Объем реального газа будет больше на величину суммарного объема молекул  $V = V_{ид} + b \cdot v$ , откуда  $V_{ид} = V - b \cdot v$ .

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

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

Это уравнение в 1873 г. предложил Ван-дер-Ваальс для описания неидеального газа.

Здесь,  $a, b$  – константы, определяемые для каждого газа экспериментально,  $\nu$  – количество молей. Газ, для которого справедливо уравнение Ван-дер-Ваальса называется газом Ван-дер-Ваальса.

Перепишем уравнение в виде

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

Это уравнение при  $T = \text{const}$  для заданного давления  $p$  может иметь три корня – значения объема. 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

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

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

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

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 <sup>3</sup> /моль <sup>2</sup>	$b$ , м <sup>3</sup> /моль	$p_{кр}$ , Па	$V_{кр}$ , м <sup>3</sup> /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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	0,1408	0,00003913	$3,41 \cdot 10^6$	$1,17 \cdot 10^{-4}$	128,30
O <sub>2</sub>	0,1378	0,00003183	$5,04 \cdot 10^6$	$9,55 \cdot 10^{-5}$	154,36
H <sub>2</sub> O	0,5536	0,00003049	$2,21 \cdot 10^7$	$9,15 \cdot 10^{-5}$	647,39

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

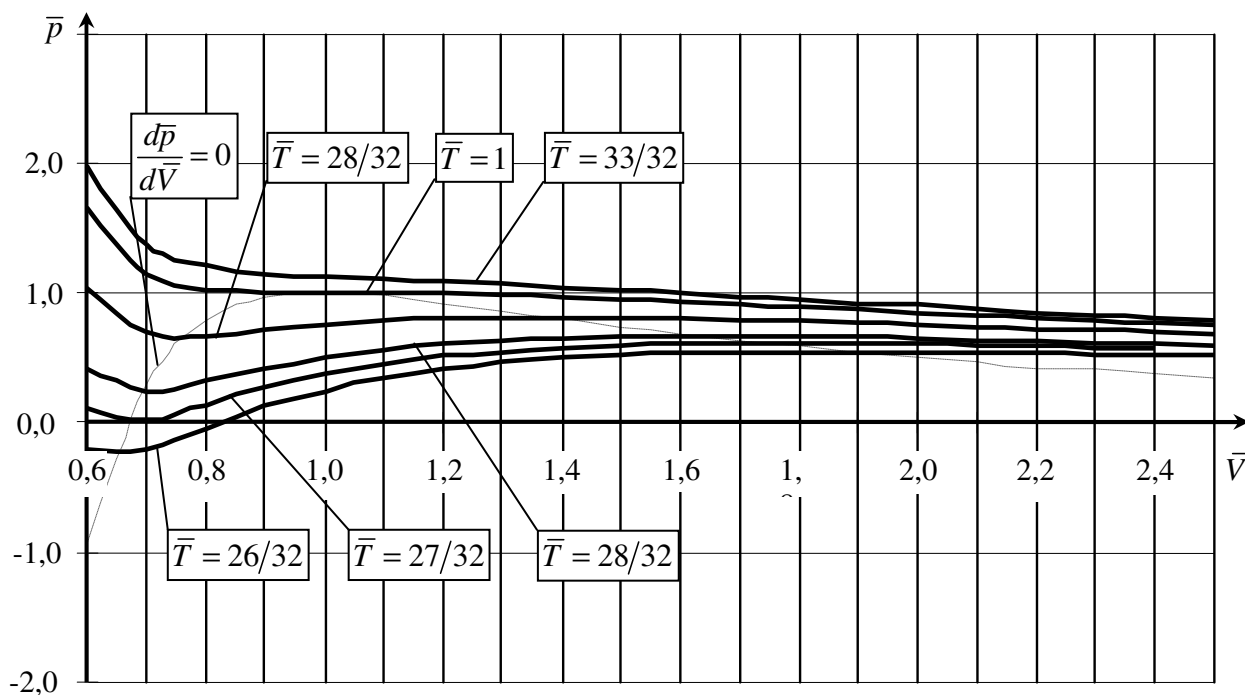
Выполняем преобразования

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

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

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

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 однозначно определяют третий независимо от свойств газа даже для газов, не являющихся идеальными. Эти 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

$T > T_{кр}$  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 молекулы и потенциальной энергии их взаимодействия

$$U = W_{кин} + W_{пот}.$$

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  $U \xrightarrow{V \rightarrow \infty} U_{ид} = \nu C_V T$ .

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

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

$$dU_{ид} = dU - \frac{a \cdot \nu^2}{V^2} dV.$$

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

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, если 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 и наблюдается из-за того, что газ не является идеальным.