

Булыгин Владимир Семёнович
Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, доцент кафедры общей физики Московского физико-технического института (МФТИ).

Теплоёмкость и политропические процессы

Получены выражения для теплоёмкости идеального газа в различных изопроцессах, в том числе в политропическом. Получены выражения для работы газа в политропическом процессе.

1. *Теплоёмкостью* C некоторого физического тела называется отношение количества теплоты Q, *сообщённого* этому телу в каком-либо термодинамическом процессе, к изменению его температуры ΔT:

$$C = \frac{Q}{\Delta T} .$$

Как обычно, под *изменением* какой-либо величины понимается разность её конечного и начального значений, т.е. изменением температуры мы называем разность температуры тела *после* его нагрева и температуры, которую оно имело *до* сообщения ему количества теплоты Q. В процессе теплопередачи тепло Q может как передаваться телу, так и отбираться от него; при этом *переданное* телу количество теплоты считается *положительным*, а *отнятое* от тела – *отрицательным*.

По *первому началу термодинамики* количество теплоты, сообщённое телу, равно сумме изменения его внутренней энергии ΔU и работы A, совершённой этим физическим телом над внешними телами:

$$Q = \Delta U + A = \Delta U + P\Delta V ,$$



здесь P – давление, ΔV – изменение объёма этого тела. (*Внимание!* Выражением $A = P\Delta V$ можно пользоваться, если $P = \text{const}$ или же, если изменение объёма ΔV настолько мало, что при этом изменении объёма давление P можно считать постоянным; в общем случае работа, совершаемая в течение некоторого термодинамического процесса, равна площади под графиком этого процесса в координатах P, V.

Так как в процессе сообщения физическому телу количества теплоты с ним проводятся некие термодинамические процессы, то тело, например, расширяясь и совершая работу над другими телами, может даже *охлаждаться,* несмотря на то, что ему сообщается теплота. Таким образом, теплоёмкость физического тела зависит от того, в каком термодинамическом процессе ему сообщается теплота и может быть как *положительной*, так и *отрицательной*.

Ответьте на вопросы:

1) Чему равна теплоёмкость тела в адиабатическом процессе?

2) Чему равна теплоёмкость тела в изотермическом процессе?

(Ответы смотрите в конце статьи)

Теплоёмкость тела определённого химического состава, очевидно, будет зависеть от количества вещества, содержащегося в нём. Чтобы устранить эту неопределённость, обычно рассматривают или *удельную теплоёмкость* (т.е. теплоёмкость *единицы массы* данного вещества), или *молярную теплоёмкость* (т.е. теплоёмкость *одного моля* данного вещества).

С помощью *первого начала термодинамики* выражению для теплоёмкости может быть придан вид

$$C = \frac{\Delta U}{\Delta T} + \frac{A}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + P\frac{\Delta V}{\Delta T}\ .$$

Рассмотрим, чему равна теплоёмкость в *изохорном* процессе. Так как в этом процессе $V = \text{const}$, т.е. $\Delta V = 0$, то данное выражение немедленно даёт

$$C_V = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V\ , \qquad (1)$$

где нижний значок (V) означает, что этот параметр *остаётся постоянным* при нахождении теплоёмкости. Для физического тела, *внутренняя энергия U которого зависит только от температуры T* (и не зависит от объёма V), очевидно выполнение равенства

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

и теплоёмкость в этом случае будет определяться выражениями:

$$C = C_V + \frac{A}{\Delta T} = C_V + P\frac{\Delta V}{\Delta T}\ . \qquad (2)$$

2. Будем рассматривать далее конкретную физическую систему – идеальный газ. Как показали эксперименты Джоуля, внутренняя энергия данного количества идеального газа не зависит от объёма и зависит только от температуры (*закон Джоуля*). Молекулярно-кинетическая теория даёт следующее выражение для внутренней энергии идеального газа

$$U = \nu\frac{i}{2}RT\ , \qquad (3)$$

где ν – число молей газа, R – универсальная (т.е. не зависящая от химического состава идеального газа) газовая

постоянная, T – абсолютная температура газа, i – число степеней свободы газовой молекулы (т.е. *минимальное* число *независимых* координат, необходимых для однозначного определения положения молекулы в пространстве).

Ответьте на вопросы:

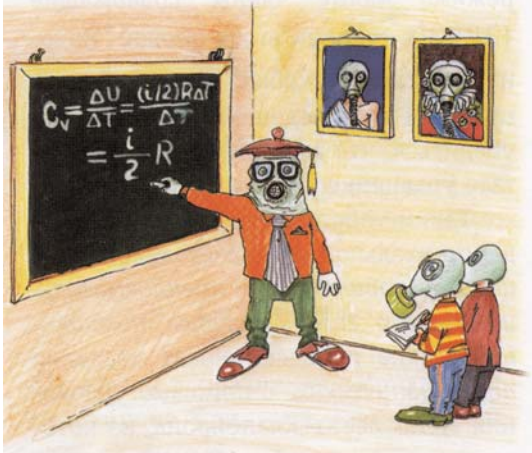
Чему равно число степеней свободы молекулы:

3) одноатомного идеального газа?
4) двухатомного идеального газа?
5) трёхатомного идеального газа?

(Ответы смотрите в конце статьи)

Таким образом, *молярная* (ν = 1 моль) теплоёмкость идеального газа при *постоянном объёме*, согласно (1) и (3), равна

$$C_V = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{(i/2)R\Delta T}{\Delta T} = \frac{i}{2}R. \quad (4)$$



Из уравнения состояния идеального газа (*уравнения Менделеева–Клапейрона*) для одного моля газа следует: $P = RT/V$, что после подстановки в (2) даёт следующее выражение для *молярной* теплоёмкости идеального газа в *произвольном* термодинамическом процессе

$$C = C_V + R\frac{T\Delta V}{V\Delta T}. \quad (5)$$

Найдём с помощью этого выражения другую важную теплоёмкость – теплоёмкость при постоянном давлении C_P. Для этого нам нужно найти значение отношения $T\Delta V/V\Delta T$ в изобарном процессе. Для изобарного процесса из закона Гей–Люсака $V/T = \text{const}$ в нашем случае следует:

$$\frac{V}{T} = \text{const} \;\rightarrow\; \frac{V}{T} = \frac{V+\Delta V}{T+\Delta T} \;\rightarrow$$
$$V(T+\Delta T) = T(V+\Delta V) \;\rightarrow\; V\Delta T = T\Delta V,$$

т.е. в изобарном процессе

$$T\Delta V/V\Delta T = 1$$

и, таким образом, согласно (5), *молярная* теплоёмкость идеального газа при *постоянном давлении* равна

$$C_P = C_V + R, \quad (6)$$

или, согласно (4),

$$C_P = \frac{i}{2}R + R = \frac{i+2}{2}R. \quad (7)$$

Соотношение (6), записываемое иногда в виде $C_P - C_V = R$, называется *уравнением Майера*.

3. Как видно из выражения (5) теплоёмкость идеального газа в произвольном термодинамическом процессе может зависеть от температуры газа T и его объёма V (а, значит, и от давления P) и поэтому в общем случае теплоёмкость будет принимать различные значения на разных стадиях термодинамического процесса. В то же время выражения (4) и (7) показывают, что для конкретного идеального газа его

молярные теплоёмкости при постоянном объёме C_V и при постоянном давлении C_P являются *константами*, одинаковыми для *любого* соответствующего изопроцесса (изохорного или изобарного). Зададимся вопросом: *в каких ещё процессах теплоёмкость идеального газа постоянна*? Как следует из выражения (5), это будет в том случае, когда в этом процессе

$$\frac{T\Delta V}{V\Delta T} = \text{const}.$$

Выбрав следующее обозначение для этой константы (удобство такого выбора выяснится в дальнейшем):

$$\frac{T\Delta V}{V\Delta T} = -\frac{1}{n-1}, \qquad (8)$$

где n – некоторое число, получаем из выражения (5), в котором заменяем R с помощью уравнения Майера (6), следующее выражение для молярной теплоёмкости в таком классе процессов:

$$C_n = C_V - \frac{R}{n-1} = C_V - \frac{C_P - C_V}{n-1}. \qquad (9)$$

Найдём уравнение, описывающее такие процессы, в которых теплоёмкость идеального газа остаётся постоянной. Выражение (8), переписанное в виде

$$(n-1)\frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta T}{T} = 0, \qquad (10)$$

при бесконечно малых ΔV и ΔT можно рассматривать как *дифференциальное уравнение*, путём решения которого и найдётся связь между T и V в этих процессах. Однако здесь мы не будем интегрировать выражение (10), а просто проверим, что выражение

$$TV^{(n-1)} = \text{const} \qquad (11)$$

удовлетворяет уравнению (10) при столь малых ΔV и ΔT, что можно пренебречь их любыми степенями выше первой, а также пренебречь их произведением. Равенство (11) означает, что

$$(T+\Delta T)(V+\Delta V)^{(n-1)} = TV^{(n-1)}$$

или, после деления на $TV^{(n-1)}$,

$$\left(1+\frac{\Delta T}{T}\right)\left(1+\frac{\Delta V}{V}\right)^{(n-1)} - 1 = 0.$$

Раскрывая степень по формуле *бинома Ньютона*:

$$(1+a)^m = 1 + ma + \frac{m(m-1)}{2}a^2 + \ldots,$$

получаем

$$\left(1+\frac{\Delta T}{T}\right)\left(1+(n-1)\frac{\Delta V}{V}+\ldots\right)-1=0,$$

где многоточием обозначены пренебрежимо малые члены, содержащие $(\Delta V/V)$ в степени выше первой. Наконец, раскрыв скобки и пренебрегая при этом произведением ΔV и ΔT, легко убедиться, что мы получаем в результате уравнение (10).

Таким образом, выражение (11) действительно описывает такой *процесс, в котором его теплоёмкость идеального газа остаётся постоянной*. Такие процессы носят название *политропических*. С помощью уравнения Менделеева–Клапейрона, из которого следует, что $T \sim PV$, уравнению (11), описывающему *политропический процесс*, может быть придан следующий вид:

$$PV^n = \text{const}, \qquad (12)$$

где n – называется *показателем политропы*. Разрешая выражение (9) относительно n, получим связь пока-

зателя политропы с теплоёмкостью C_n идеального газа в политропическом процессе:

$$n = \frac{C_n - C_P}{C_n - C_V}.$$

4. В некоторых случаях, если удаётся заметить, что процесс является политропическим, решение соответствующей задачи облегчается. Рассмотрим следующую задачу.

Задача 1. Найти молярную теплоёмкость идеального газа в процессе с линейной зависимостью давления от объёма $P = \text{const} \cdot V$ (рис. 1).

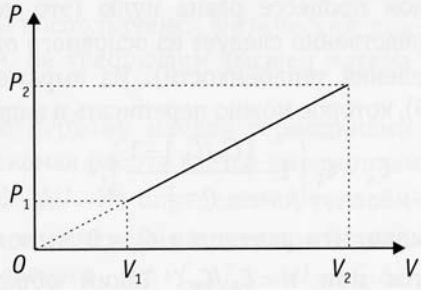


Рис. 1

Решение. Теплоёмкость, согласно выражению (2), определяется следующим образом:

$$C = C_V + \frac{A}{\Delta T}.$$

Выразив из уравнения Менделеева–Клапейрона при $\nu = 1$ моль температуру $T = PV/R$, получаем

$$\Delta T = \frac{\Delta(PV)}{R},$$

где, в соответствии с понятием «*изменение*»,

$$\Delta(PV) = (PV)_{\text{конечное}} - (PV)_{\text{начальное}} =$$

$$= P_{\text{конечное}} V_{\text{конечное}} - P_{\text{начальное}} V_{\text{начальное}} =$$

$$= P_2 V_2 - P_1 V_1.$$

Таким образом,

$$C = C_V + R\frac{A}{\Delta(PV)}. \qquad (13)$$

Так как работа равна площади под графиком процесса в координатах (P, V), то, поскольку площадь под графиком зависимости давления от объёма является в этом процессе площадью трапеции, для работы газа A (учитывая, что $P_{1,2} = \text{const} \cdot V_{1,2}$) получаем выражение:

$$A = \frac{P_2 + P_1}{2}(V_2 - V_1) = \text{const}\frac{V_2 + V_1}{2}(V_2 - V_1) =$$

$$= \frac{\text{const} \cdot \left(V_2^2 - V_1^2\right)}{2} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{2} = \frac{\Delta(PV)}{2},$$

подставляя которое в (13), получаем ответ:

$$C = C_V + \frac{1}{2}R.$$

Заметим, что здесь получено выражение для средней теплоёмкости в процессе с конечным изменением объёма от V_1 до V_2. Но V_1 и V_2 не входят в выражение для теплоёмкости. Поэтому можно также считать, что найдена теплоёмкость на участке с малым изменением объёма, не зависящая от объёма и, следовательно, постоянная во всём процессе.

Приведём другое решение. Выражение $P = \text{const} \cdot V$ можно переписать в виде $PV^{-1} = \text{const}$, т.е. данный процесс является политропическим с показателем политропы $n = -1$ и выражение (9) для теплоёмкости идеального газа

в политропном процессе сразу даёт тот же ответ:

$$C = C_V - \frac{R}{n-1} = C_V + \frac{R}{2}.$$

5. Многие процессы являются частными случаями политропического процесса. Например, при $n = 0$ выражение (12) описывает *изобарический (изобарный) процесс* $P = \text{const}$, а при $n = 1$ выражение (12) превращается в закон Бойля–Мариотта $PV = \text{const}$, т.е. описывает *изотермический процесс*. Изохорный процесс также является частным случаем политропического процесса. Действительно, извлекая из уравнения (12) корень степени n, получаем

$$P^{(1/n)}V = \text{const}',$$

откуда видно, что при *бесконечно больших* n (поскольку $P^0 = 1$) уравнение политропического процесса переходит в $V = \text{const}$, т.е. в уравнение *изохорного (изохорического) процесса*.



Нетрудно также убедиться, что при соответствующем выборе n выражение (9) для молярной теплоёмкости в политропическом процессе даёт правильные значения теплоёмкостей во всех известных нам изопроцессах: $C_n = C_V$ при $n = \infty$ (изохорный процесс), $C_n = C_P$ при $n = 0$ (изобарный процесс), $C_n = \infty$ при $n = 1$ (изотермический процесс).

Адиабатический (адиабатный) процесс также является частным случаем политропического процесса. Как мы уже знаем, теплоёмкость в адиабатическом процессе равна нулю (это непосредственно следует из основного определения теплоёмкости). Из выражения (9), которое можно переписать в виде

$$C_n = C_V\left(1 - \frac{(C_P/C_V) - 1}{n-1}\right),$$

видно, что равенство $C_n = 0$ выполняется при $n = C_P/C_V$. Таким образом, уравнение *адиабатического процесса* для идеального газа имеет вид:

$$PV^{\gamma} = \text{const}, \qquad (14)$$

где $\gamma = C_P/C_V$ – называется *показателем адиабаты*. Уравнение (14), описывающее адиабатический процесс, называется *уравнением Пуассона*. Из выражения (11) при $n = \gamma$ следует, что уравнение Пуассона может быть также записано в виде:

$$TV^{(\gamma-1)} = \text{const}. \qquad (15)$$

6. В заключение получим ещё одно полезное соотношение, решив следующую задачу.

Задача 2. Определить работу, совершаемую идеальным газом в политропическом процессе.

Решение. Пусть n – показатель политропы, начальные значения объёма и давления газа будем снабжать индексом «1», конечные – индексом «2», то есть, согласно уравнению политропы (12), $P_1V_1^n = P_2V_2^n$. Если вы умеете интегрировать, то эту задачу можно решить чисто математически, проинтегрировав по объёму V выражение для давления в этом процессе $P(V) = P_1V_1^n / V^n$ в пределах от начального объёма V_1 до конечного V_2. Здесь же мы воспользуемся физическим подходом, не требующим высшей математики.

По первому началу термодинамики, искомая работа даётся выражением $A_n = Q - \Delta U$. Из определений теплоёмкости и изменения внутренней энергии следует $Q = \nu C_n \Delta T$, $\Delta U = \nu C_V \Delta T$, что с учётом выражения (9) для теплоёмкости C_n даёт:

$$A_n = Q - \Delta U = \nu\left(C_n - C_V\right)\Delta T = \frac{\nu R}{1-n}\Delta T. \qquad (16)$$

Выразив из уравнения Менделеева–Клапейрона температуру $T = (\nu/R)PV$, получаем отсюда $\Delta T = (\nu/R)\cdot\Delta(PV)$, что после подстановки в выражение (16) позволяет записать выражение для работы при политропическом процессе с идеальным газом также в виде:

$$A_n = \frac{\Delta(PV)}{1-n} = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{1-n}. \qquad (17)$$

Выражения (16) и (17) можно использовать, в частности, для адиабатического процесса $\left(n = \gamma = C_P/C_V\right)$ и для всех известных изопроцессов, кроме изотермического, т.к. при $n = 1$ выражения (16) и (17) становятся неопределёнными. Маркиз де–Лопиталь (который интересовался математикой и даже написал учебник по математическому анализу), нашёл способ устранения таких неопределённостей. При помощи *правила Лопиталя* из (17) можно получить выражение для работы идеального газа при *изотермическом процессе*:

$$A_T = P_1V_1 \ln\frac{V_2}{V_1} = P_2V_2 \ln\frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln\frac{V_2}{V_1}. \qquad (18)$$

Здесь ln – обозначение *натурального* логарифма.

Ответы на вопросы:

1) Равна нулю, так как по определению адиабатического процесса $Q = 0$.

2) Бесконечно велика, так как изменение температуры равно нулю.

3) 3 – например, три декартовых координаты.

4) 5 – три координаты для первого атома и ещё две координаты (например, широта и долгота) для второго, находящегося на сфере с центром в первом атоме.

5) 6 – пять координат для двух атомов и ещё одна координата (угол поворота) для третьего атома, вращающегося вокруг оси, проходящей через два других атома. Молекулы с числом атомов, большим трёх, также имеют 6 степеней свободы.