

Теплоемкость равновесных тепловых процессов

В.МОЖАЕВ

ТЕПЛОЕМКОСТЬЮ C ТЕЛА (В ГАЗООБРАЗНОМ, ЖИДКОМ или твердом состоянии) называют отношение бесконечно малого количества теплоты ΔQ , полученного этим телом, к соответствующему приращению температуры ΔT :

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

В случае единичной массы тела теплоемкость называют удельной, а если масса тела равна массе одного моля, то говорят о молярной теплоемкости.

В этой статье речь пойдет о теплоемкости идеального газа.

Следует подчеркнуть, что теплоемкость не является функцией состояния тела, а характеризует процесс, по которому тело из состояния с температурой T переходит в состояние с температурой $T + \Delta T$. Например, если такой переход происходит при постоянном объеме, то это будет теплоемкость при постоянном объеме:

$$C_V = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V.$$

В случае изобарического процесса мы имеем дело с теплоемкостью при постоянном давлении:

$$C_p = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p.$$

В одних процессах теплоемкость остается постоянной и не зависит от параметров, характеризующих состояние тела (такие процессы называют политропическими), а в других процессах теплоемкость может непрерывно изменяться и даже испытывать скачки.

Рассмотрим на конкретных примерах поведение теплоемкости идеального газа в различных тепловых процессах.

Задача 1. Найдите молярную теплоемкость одноатомного идеального газа для процесса, в котором давление p пропорционально объему V .

Запишем уравнение такого процесса:

$$p = \alpha V,$$

где α – некоторая положительная константа. Этот процесс изображен прямой линией на рисунке 1.

Пусть один моль одноатомного идеального газа находится в равновесном состоянии 1, которое при-

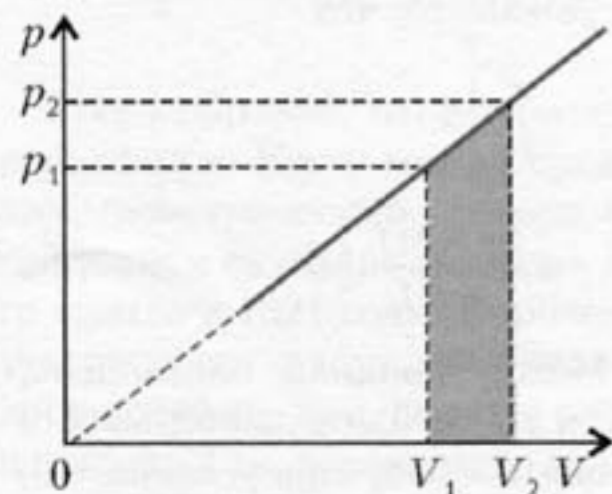


Рис. 1

надлежит данной прямой. Параметры газа в этом состоянии: объем V_1 и давление p_1 . Подведем к газу небольшое количество теплоты ΔQ , и газ перейдет в новое состояние 2 с параметрами V_2 и p_2 . При этом все промежуточные состояния, так же, как и состояние 2, лежат на данной прямой. По первому началу термодинамики, подведенное количество теплоты частично пошло на изменение внутренней энергии газа, а частично – на работу, которую совершил газ против внешних сил:

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

Здесь T_1 и T_2 – температуры газа в состояниях 1 и 2. Работа, совершенная газом, численно равна площади трапеции, выделенной на рисунке 1:

$$A = \frac{(p_1 + p_2)(V_2 - V_1)}{2} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{2} = \frac{R(T_2 - T_1)}{2}.$$

При записи этой цепочки равенств был использован тот факт, что $p_1 V_2 = p_2 V_1$ (из подобия соответствующих треугольников), а также уравнение состояния $pV = RT$, где R – универсальная газовая постоянная. После подстановки выражения для A в уравнение первого начала термодинамики получим

$$\Delta Q = \left(C_V + \frac{R}{2} \right) (T_2 - T_1).$$

По определению теплоемкости,

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta Q}{T_2 - T_1} = C_V + \frac{R}{2}.$$

Для одноатомного газа $C_V = \frac{3}{2}R$, поэтому окончательно

$$C = 2R.$$

Сделаем некоторые замечания.

1. Надо прекрасно понимать, что полученный результат имеет смысл только для таких параметров p и V , при которых газ можно считать идеальным.

2. Если внимательно посмотреть на полученный результат $C = C_V + R/2$ и вспомнить, что $C_p = C_V + R$, то можно заметить, что наша теплоемкость C равна среднему значению

между C_p и C_V : $C = \frac{C_p + C_V}{2}$.

3. Единственным параметром, изменяющим характер теплового процесса, в нашем случае является тангенс угла наклона прямой α . Но наша теплоемкость не зависит от α , и мы оказываемся на «необитаемом острове» и никак не можем достигнуть ни C_p ни C_V . С математической точки зрения, так оно и есть: изменяя только один параметр α , мы не сможем перейти к процессам $V = \text{const}$ или $p = \text{const}$. Промежуточным процессом, позволяющим перейти от нашего процесса к изохорному или изобарному процессам, является процесс $p = \alpha V + \beta$ (см. в Упражнениях задачу 1).

Задача 2. Используя первое начало термодинамики, уравнение состояния и выражение для внутренней энергии идеального газа, получите уравнение (например, в координатах p и V) такого процесса, в котором молярная теплоемкость газа постоянна и равна C .

Рассмотрим один моль идеального газа, молярная теплоемкость которого постоянна и равна C . Пусть этот газ находится в равновесном состоянии с параметрами p , V и T , которые связаны между собой уравнением состояния

$$pV = RT.$$

Подведем к газу небольшое количество теплоты ΔQ . Это тепло пойдет на изменение внутренней энергии газа и на

работу, которую совершит газ при своем расширении:

$$\Delta Q = C_V \Delta T + p \Delta V .$$

С другой стороны,

$$\Delta Q = C \Delta T .$$

Отсюда получим

$$(C - C_V) \Delta T = p \Delta V ,$$

или

$$(C - C_V) \Delta T = \frac{RT}{V} \Delta V .$$

Разделим переменные T и V :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{R}{C - C_V} \frac{\Delta V}{V} .$$

Проинтегрируем обе части данного уравнения и получим

$$\ln T = \frac{R}{C - C_V} \ln V + \text{const} ,$$

или, проведя соответствующие математические преобразования,

$$TV^{\frac{R}{C - C_V}} = \text{const} .$$

Константа в последнем уравнении не равна константе в предыдущем уравнении, но это не имеет никакого значения.

Мы получили уравнение процесса с постоянной молярной теплоемкостью C в переменных T и V . Найдём эквивалентное выражение данного процесса в переменных p и V . Для этого воспользуемся выражением для температуры из уравнения состояния: $T = \frac{pV}{R}$ и получим

$$pV^{\frac{C - C_V - R}{C - C_V}} = \text{const} .$$

Процессы с постоянной теплоемкостью называют политропическими процессами, а последние два уравнения – уравнениями политропы. Рассмотрим известные процессы с постоянной теплоемкостью:

1) если $C = C_V$, то из уравнения политропы получим, что $V = \text{const}$, т.е. процесс идет при постоянном объеме (изохорный процесс);

2) если $C = C_p = C_V + R$, то $p = \text{const}$ (изобарный процесс);

3) если $C = \infty$, то $T = \text{const}$ (изотермический процесс);

4) если $C = 0$, то $pV^{\frac{C_V + R}{C_V}} = \text{const}$ – это уравнение адиабатического процесса.

Задача 3. Найдите теплоемкость системы, состоящей из закрытого цилиндрического сосуда, в котором расположен подвижный поршень (рис.2). Справа от поршня сосуд заполнен одноатомным идеальным газом с параметрами T_0, p_0, V_0 , а слева от поршня – вакуум. Поршень удерживается упругой пружиной. Если газ справа откачать, то поршень будет соприкасаться с правой стенкой сосуда, а пружина не будет деформирована. Теплоемкостями сосуда, поршня и пружины пренебречь.

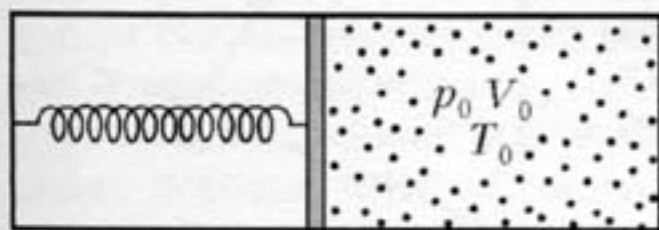


Рис. 2

Из заданного равновесного состояния найдем жесткость пружины k . Для этого запишем условие неподвижности поршня:

$$k \frac{V_0}{S} = p_0 S ,$$

где S – площадь поперечного сечения сосуда. Отсюда

$$k = \frac{p_0 S^2}{V_0} .$$

Если от газа отвести некоторое количество теплоты, то поршень сместится вправо и займет новое положение равновесия с объемом V и давлением p . Новое условие неподвижности поршня будет иметь вид

$$k \frac{V}{S} = p S .$$

После подстановки в это уравнение выражения для жесткости k получим

$$pV^{-1} = \frac{p_0}{V_0} = \text{const} .$$

Это уравнение показывает, что данный процесс является политропическим процессом. Приравняв показатель степени объема в уравнении политропы к минус единице, найдем молярную теплоемкость данного процесса:

$$\frac{C - C_V - R}{C - C_V} = -1 , \text{ откуда } C = C_V + \frac{R}{2} .$$

Для одноатомного газа $C_V = \frac{3}{2} R$, поэтому $C = 2R$. Но это молярная теплоемкость, а число молей нашего газа равно

$$\nu = \frac{p_0 V_0}{RT_0} .$$

Итак, теплоемкость системы, т.е. всего газа, равна

$$C_{\text{сист}} = C\nu = \frac{2p_0 V_0}{T_0} .$$

Задача 4. Боковые стенки цилиндра AC и BD , его крышка CD и невесомый поршень MN выполнены из материала, не проводящего тепло (рис.3). Дно AB проводит тепло. Поршень может перемещаться в цилиндре без трения. Сверху и снизу от поршня находится по одному молю одноатомного идеального газа. Тепло может подводиться к газу (или отводиться от газа) в нижней части цилиндра через дно AB . Выразите теплоемкость C_1 нижнего газа через объемы газов V_1 и V_2 . Чему равна при этом теплоемкость C_2 верхнего газа?

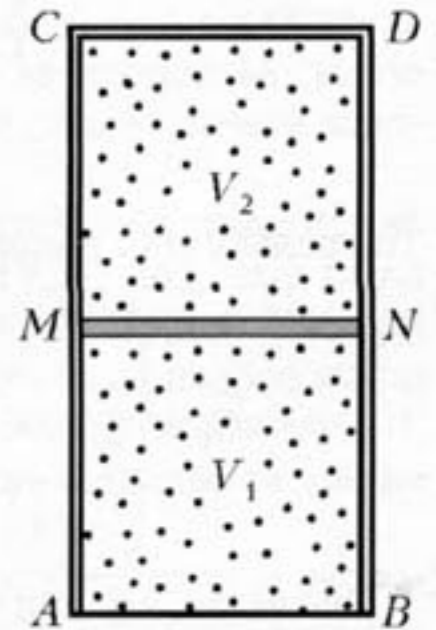


Рис. 3

В исходном состоянии нижний газ занимает объем V_1 , имеет некоторое давление p и некоторую температуру T_1 , а верхний газ занимает объем V_2 , его давление также p , а температура T_2 .

Пусть через дно AB в сосуд подвели небольшое количество теплоты ΔQ . Очевидно, что это тепло поступит только к нижнему газу, поскольку поршень MN не проводит тепло. Следовательно, мы можем записать

$$\Delta Q = C_1 \Delta T_1 ,$$

где C_1 – теплоемкость, а ΔT_1 – изменение температуры нижнего газа. По первому началу термодинамики,

$$C_1 \Delta T_1 = C_V \Delta T_1 + p \Delta V_1 .$$

Из уравнения состояния найдем связь бесконечно малых приращений параметров нижнего газа ΔT_1 , ΔV_1 , и Δp :

$$\Delta(pV_1) = R \Delta T_1 , \text{ или } \Delta p V_1 + p \Delta V_1 = R \Delta T_1 .$$

Теперь обратимся к верхнему газу. Над этим газом совершается адиабатический процесс. В задаче 2 было получено уравнение такого процесса (когда теплоемкость равна нулю):

$$pV_2^{\frac{C_V+R}{C_V}} = \text{const}.$$

Обозначим показатель степени при V_2 через γ :

$$\gamma = \frac{C_V + R}{C_V}$$

и возьмем бесконечно малое приращение от обеих частей уравнения адиабаты:

$$\Delta(pV_2^\gamma) = 0.$$

Проведя дифференцирование произведения двух функций, получим

$$\Delta p V_2^\gamma + \gamma p V_2^{\gamma-1} \Delta V_2 = 0,$$

или, после сокращения на $V_2^{\gamma-1}$,

$$\Delta p V_2 + \gamma p \Delta V_2 = 0.$$

Отсюда, поскольку $\Delta V_2 = -\Delta V_1$, найдем

$$\Delta p = \gamma p \frac{\Delta V_1}{V_2}.$$

Воспользуемся тем, что приращения давления для нижнего и верхнего газов одинаковы, и получим

$$\gamma p \frac{V_1}{V_2} \Delta V_1 + p \Delta V_1 = R \Delta T_1,$$

откуда

$$\Delta V_1 = \frac{R \Delta T_1}{p \left(1 + \gamma \frac{V_1}{V_2}\right)}.$$

Затем из первого начала термодинамики найдем теплоемкость нижнего газа:

$$C_1 = C_V + \frac{R}{\left(1 + \gamma \frac{V_1}{V_2}\right)}.$$

Поскольку для одноатомного газа $C_V = \frac{3}{2}R$, а $\gamma = \frac{5}{3}$, то

$$C_1 = \left(\frac{3}{2} + \frac{1}{\left(1 + \frac{5}{3} \frac{V_1}{V_2}\right)} \right) R = \frac{15}{2} \frac{(V_1 + V_2)}{(5V_1 + 3V_2)} R.$$

Очевидно, что при этом теплоемкость верхнего газа $C_2 = 0$ (адиабатический процесс).

Задача 5. Найдите объем и температуру, при которых теплоемкость одного моля идеального газа в процессе

$$p = p_0 - \frac{p_0}{V_0} V \text{ равна бесконечности.}$$

Уравнение заданного процесса в координатах p и V является уравнением прямой, которая изображена на рисунке 4. Если решать задачу в общем виде, то нужно найти зависимость теплоемкости данного процесса от объема, а затем посмотреть, при каком значении объема она стремится к бесконечности. Такой способ решения предложим читателю в качестве самостоятельного упражнения, а сами пойдем по другому пути.

Известен такой процесс, при котором теплоемкость равна бесконечности. Это – изотермический процесс. Следовательно, если на нашей прямой есть такая точка, в которой одна из изотерм касается прямой, то в окрестности этой точки

изотерма аппроксимируется прямой, а теплоемкость в этой точке равна бесконечности.

Запишем систему двух уравнений:

$$\begin{cases} pV = RT, \\ p = p_0 - \frac{p_0}{V_0} V. \end{cases}$$

Будем искать совместные решения этой системы относительно объема V . Исключив p , получим квадратное уравнение

$$V^2 - V_0 V + \frac{V_0 RT}{p_0} = 0.$$

В общем случае это уравнение имеет два корня:

$$V_{1,2} = \frac{V_0}{2} \pm \sqrt{\frac{V_0^2}{4} - \frac{V_0 RT}{p_0}}.$$

Нас интересует ситуация, когда изотерма касается прямой, а в этом случае система уравнений должна иметь один корень, т.е. подкоренное выражение должно быть равно нулю:

$$\frac{V_0^2}{4} - \frac{V_0 RT}{p_0} = 0.$$

Отсюда мы находим температуру, при которой теплоемкость становится равной бесконечности:

$$T_\infty = \frac{p_0 V_0}{4R},$$

и значение объема для этого состояния:

$$V_\infty = \frac{V_0}{2}.$$

Именно эта ситуация и изображена на рисунке 4.

Упражнения

1. Вычислите зависимость молярной теплоемкости одноатомного идеального газа от его объема для процесса, в котором давление линейно зависит от объема: $p = \alpha V + \beta$, где α и β – константы, $\alpha > 0$.

2. Нагревается или охлаждается идеальный газ, если он расширяется по закону $pV^2 = \text{const}$? Какова молярная теплоемкость газа в этом процессе?

3. При некотором политропическом процессе гелий был сжат от начального объема 4 л до конечного объема 1 л. Давление при этом возросло от 1 атм до 8 атм. Найдите теплоемкость гелия, если его начальная температура была 300 К.

4. Моль гелия расширяется из начального состояния 1 в конечное состояние 3 в двух процессах (рис.5). Сначала расширение идет в процессе 1–2 с постоянной теплоемкостью

$$C = \frac{3}{4}R.$$

Затем газ расширяется в процессе 2–3, когда его давление p прямо пропорционально объему V . Найдите работу, совершенную газом в процессе 1–2, если в процессе 2–3 он совершил работу A . Температуры начального и конечного состояний равны.

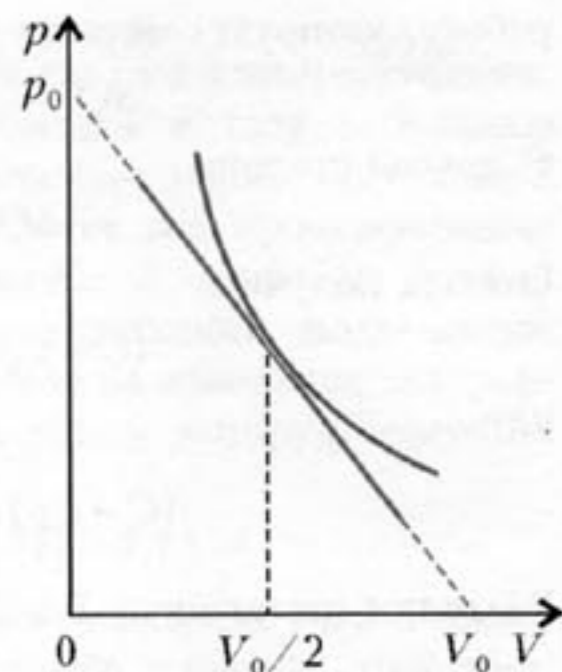


Рис. 4

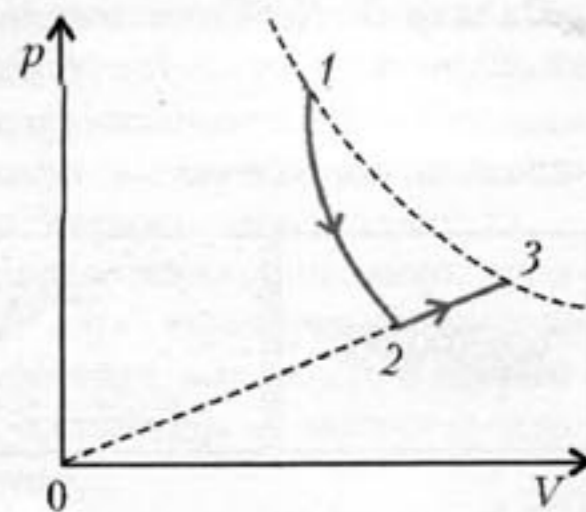


Рис. 5

Допустим сначала, что числа a_1, \dots, a_k и b_1, \dots, b_k положительны. Тогда мы вправе рассмотреть квазимногочлен

$$f(x) = (a_0^2)^x (b_0^2)^{1-x} - (a_1^2)^x (b_1^2)^{1-x} - \dots - (a_k^2)^x (b_k^2)^{1-x} - (a_0^2 - a_1^2 - \dots - a_k^2)^x (b_0^2 - b_1^2 - \dots - b_k^2)^{1-x}.$$

Он имеет два корня $x = 1$ и $x = 0$ и, значит, положителен при $x = 1/2$. Случай, когда не все числа a_1, \dots, a_k и b_1, \dots, b_k положительны, легко сводится к уже рассмотренному.

24. Для доказательства правого неравенства нужно рассмотреть квазимногочлен

$$f(x) = (4a+1)^x + (4b+1)^x + (4c+1)^x + (4d+1)^x - 4 \cdot 2^x,$$

а для доказательства левого – квазимногочлен

$$g(x) = 3 - (4a+1)^x - (4b+1)^x - (4c+1)^x - (4d+1)^x + 5^x.$$

25. Если мы положим $p_i = \frac{a_i^2}{a_1^2 + a_2^2 + \dots + a_k^2}$, то увидим, что доказываемое неравенство обобщает неравенство Швейцера.

26. Их условия задачи легко следует, что для любого $i = 1, 2, \dots, n$ выполняются неравенства $a_i \leq \frac{\sqrt{n^2 - n + 1}}{n}$. Поэтому последовательность коэффициентов квазимногочлена

$$f(x) = (n-1) \left(\frac{1}{n}\right)^x - a_1^x - a_2^x - \dots - a_n^x + \left(\frac{\sqrt{n^2 - n + 1}}{n}\right)^x$$

содержит две перемены знака. Коэффициенты подобраны так, что значения квазимногочлена равны нулю в точках 0 и 2. Значит, его производная в точке ноль неположительна. Это дает нижнюю оценку произведения, которая достигается, когда квазимногочлен обращается в тождественный ноль, т.е., когда все числа a_i , кроме одного, равны $1/n$, а это последнее равно $\frac{\sqrt{n^2 - n + 1}}{n}$. Таким образом находится наименьшее значение. Наибольшее находится из неравенства Коши.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ РАВНОВЕСНЫХ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ

1. $C = C_p - \frac{\alpha R V}{\beta + 2\alpha V}$, где C_p – молярная теплоемкость при постоянном давлении.

2. Газ охлаждается; $C = C_V - R$, где C_V – молярная теплоемкость при постоянном объеме.

3. $C = \nu(3C_V - 2C_p) = -0,677$ Дж/К, где $\nu = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = 0,163$ моль – количество молей гелия, $C_V = \frac{3}{2} R$ и

$$C_p = \frac{5}{2} R.$$

4. $A_{12} = \frac{3}{2} A$.

XIII МЕЖДУНАРОДНАЯ ОЛИМПИАДА «ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЙ МАРАФОН»

Письменный индивидуальный тур

Математика

1. а) Может. Например, $111111111^2 = 12345678987654321$.

б) Нет. Если число оканчивается на 789, то при делении на 8 оно дает в остатке 5, а квадраты нечетных чисел дают остаток 1 при делении на 8.

$$2. 2R \cos \frac{\alpha}{2}.$$

3. $(1; 0; \sqrt{2})$. Указание. Из неравенства $ab \leq \frac{a^2 + b^2}{2}$, справедливого при любых a и b , следует, что левая часть уравнения не больше чем 3, причем равенство возможно лишь при $x = \sqrt{1-y^2}$, $y = \sqrt{2-z^2}$, $z = \sqrt{3-x^2}$.

4. а) 3; б) 2 и 8. Указания. а) Первое число Фибоначчи, делящееся на 9, это

$f_{12} = 144$, причем на 9 делятся все числа вида f_{12n} , но они же (и только они) делятся на 16.

б) На 16 делятся числа вида f_{12n} , но они же делятся на 9.

5. а) Нет; б) может;

в) нет. Указание (рис.

Рис. 21). а) Если CM – высота, то $CK^2 = 2x^2$, $ML = 2x^2$, откуда $CK = ML$, но тогда $BC = MB$, что невозможно.

б) Если CM – медиана, то по формуле для медианы

$$9x^2 = \frac{1}{4}(2(3y+z)^2 + 2(y+z)^2 - 4(y+z)^2).$$

А так как $y^2 = 2x^2$, имеем после преобразований $y = 4z$. Пусть $z = 1$, тогда $y = 4$. Отсюда $AB = 10$, $AC = 13$, $BC = 5$. Осталось убедиться в том, что медиана CM делится вписанной окружностью на равные части.

в) Если CM – биссектриса, то $\angle CMB = \angle ACM$, что невозможно.

6. $-\left[\frac{n}{2}\right]$. Указание. Воспользуйтесь тем, что

$$\sum_{n \geq i > j \geq 1} x_i x_j = \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}{2} - \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{2} \geq -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n x_i^2 \geq -\frac{n}{2}.$$

При четном $n = 2k$ минимум достигается, например, при $x_{2i-1} = 1$, $x_{2i} = 0$. При нечетном – при $x_1 = 0$, $x_2 = 1$, $x_3 = 0, \dots, x_n = 0$.

7. а) Нет; б) нет; в) и г) да. Указание. Предположим, что лист бумаги удалось разрезать на фигурки нужного вида. Покрасим черным цветом клетки листа, как показано на рисунке 22. Каждая из фигурок содержит не более одной покрашенной клетки. Пусть x – число «уголков», а y – число «зигзагов». Тогда $x + y \geq n^2$, $3x + 4y = (2n-1)^2$, откуда $x \geq 4n-1$. Отсюда следует, что требуемых разрезов не существует при $n = 2$ и $n = 3$. Например, при $n = 3$ потребовалось бы не меньше 11 «уголков». Однако в квадрате 5×5 всего 25 кле-

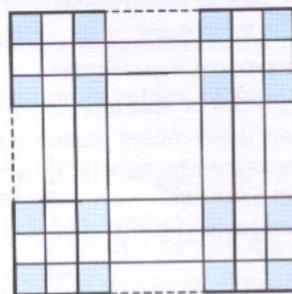


Рис. 22

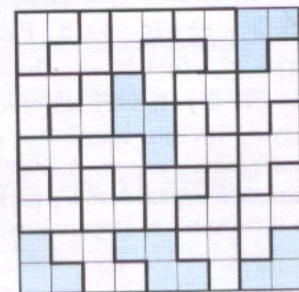


Рис. 23

ток. Если $n = 4$, то $x \geq 15$. Значит, для квадрата 7×7 понадобится в точности 15 уголков и 1 «зигзаг». Такое разрезание возможно (рис.23). Как «продолжить» разрезания на большие n , показано на том же рисунке.