

## § 4. Теплоемкость

Необходимость обращения к формулам (3.7), (3.10) возникает при обсуждении понятия **теплоемкости**. Это понятие лежит в основе количественного определения теплоты с помощью калориметров, широко используется в экспериментальных и теоретических исследованиях.

В общем случае под теплоемкостью термодинамической системы  $C$  понимается отношение малого (формально – бесконечно малого) количества теплоты  $\delta Q$ , полученного системой, к приращению температуры системы  $dT$ , обусловленному полученным количеством теплоты. Данное определение всегда дополняется указанием условий, соблюдение которых делает связь между количеством сообщенной теплоты и изменением температуры однозначной. Наиболее важными являются теплоемкость  $C_V$  при постоянном объеме и теплоемкость  $C_p$  при постоянном давлении. По определению

$$C_V = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V, \quad (4.1)$$

$$C_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p. \quad (4.2)$$

Использование в формулах (4.1), (4.2) для малого количества сообщенной системе теплоты обозначения  $\partial Q$  в символах частных производных вместо  $\delta Q$  как раз и связано с тем, что при фиксировании объема или давления количество сообщенной системе теплоты может рассматриваться как функция ее состояния.

Используя (3.7) в определении (4.1) и (3.10) в определении (4.2) соответственно, найдем

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (4.3)$$

$$C_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (4.4)$$

Поясним второе слагаемое в правой части формулы (4.4). Условие постоянства давления в рассматриваемой системе предполагает, что ограничивающая систему

поверхность или часть этой поверхности обладает подвижностью. Такой подвижной частью может быть, например поршень в наполненном газом цилиндре. При постоянстве внешней силы, действующей на поршень, постоянным будет и давление газа в цилиндре. Сообщение газу порции теплоты увеличит температуру газа, но повышения давления при этом не произойдет. Газ в цилиндре будет расширяться по мере увеличения температуры, отодвигая поршень и увеличивая занимаемый объем настолько, чтобы давление газа уравнивалось внешней силой. Совершаемая газом работа по увеличению собственного объема в расчете на один градус увеличения температуры системы и представлена в правой части (4.4) обобщаемым слагаемым. Таким образом, при постоянстве давления подводимая к системе теплота идет не только на увеличение температуры системы, но и на совершение работы против постоянной внешней силы.

Не надо думать, что по формулам (4.3), (4.4) можно найти теплоемкости термодинамической системы. Входящая в эти формулы внутренняя энергия системы в общем случае представляют собой неизвестную функцию параметров ее состояния. Скорее, наоборот, с помощью этих формул и экспериментальных данных по теплоемкости и тепловому расширению можно установить зависимость внутренней энергии системы от температуры.

Теплоемкость термодинамической системы может иметь характерные особенности в точках фазового перехода. Так для уже упоминавшейся смеси воды и льда при  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  теплоемкость, очевидно, равна бесконечности. При сообщении такой системе малого количества теплоты, изменение температуры смеси будет равно нулю.

Теплоемкость вещества в данном фазовом состоянии (твердом, жидком или газообразном) является одной из важнейших его физических характеристик. Теплоемкость единицы массы вещества называется удельной теплоемкостью. Для газов теплоемкости при постоянном давлении и при постоянном объеме существенно различаются, и об этом будет еще сказано. Для вещества в жидком или твердом состояниях данное различие в обычных условиях невелико.

Для воды при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  согласно определению калории удельная теплоемкость равна  $1\text{ кал/г}\cdot\text{град}$ . Для сравнения, удельная теплоемкость железа равна  $0,11\text{ кал/г}\cdot\text{град}$ , ртути -  $0,033\text{ кал/г}\cdot\text{град}$ . Таким образом, при сообщении одной калории теплоты грамм воды нагреется на один градус, а грамм ртути – примерно на тридцать градусов.

**Теплоемкость вещества зависит от температур.** Объяснение температурного хода теплоемкости и предсказания ее численных значений дает статистическая физика совместно с квантовой механикой. Отвлекаясь на время от термодинамики, рассмотрим качественно вопрос о температурной зависимости теплоемкости газов с позиций статистической физики. Важным при этом является понятие о числе **степеней свободы** составляющих газ молекул или атомов.

Когда говорится о движении тела как целого, под числом степеней свободы понимается число независимых переменных (координат), задание которых определяет положение тела в пространстве. Материальная точка имеет, следовательно, три степени свободы. Для определения положения в пространстве протяженного тела можно взять как-либо выделенную точку тела, например центр масс, а также жестко связать с телом некоторую ось. Три пространственных координаты дают положение центра масс тела. Полярный и азимутальный углы, составленные связанной с телом осью и осями системы координат, определяют ориентацию в пространстве введенной оси. Угол поворота тела вокруг этой оси окончательно фиксирует положение тела в пространстве. Таким образом, протяженное тело (как целое) имеет шесть степеней свободы.

Наряду со степенями свободы движения тела как целого у него существуют **внутренние степени свободы**. В механике внутренние степени свободы связаны с возможными колебательными движениями частей тела относительно друг друга и называются поэтому **колебательными**.

В случае атомов и молекул становится существенной квантовая природа этих объектов. В газах поступательное движение, как правило, может рассматриваться «квазиклассически». Поэтому атомы и молекулы в газах всегда имеют три поступательные степени свободы. **Вращательное движение** атомов и молекул, внут-

ренные движения атомов в молекулах, и движение электронов в атомах, как говорят, квантуются. Для возбуждения **соответствующего движения** требуется определенная порция (квант) энергии. Чтобы заставить, например, вращаться сферически симметричные (в основном состоянии) атомы благородных газов (аргон, криптон и т.д.), необходимо воздействовать на их электронные оболочки. Требуемые для этого порции энергии чрезвычайно велики по сравнению со средней кинетической энергией теплового движения молекул даже при очень высоких температурах. По этой причине сферически симметричные **атомы** благородных газов вплоть до очень высоких температур не могут быть приведены во вращение. Дело выглядит так, как если бы у них не было вращательных степеней свободы.

**Степени свободы, движение по которым квантуется, а величина кванта, необходимого для возбуждения движения, превосходит среднюю энергию теплового движения атомов или молекул, часто называют «замороженными».** В случае сферической симметрии атомов к «замороженным» относятся три вращательные степени свободы. Замораживание одной вращательной степени свободы имеет место и для молекул с осевой симметрией таких, как молекулы  $H_2, N_2, O_2$  т.п. Требуется слишком большой квант энергии, чтобы привести такие молекулы во вращение вокруг оси симметрии. Поэтому в обычных условиях молекулам с осевой симметрией следует приписать две вращательные степени свободы, отвечающие вращениям в каких-либо плоскостях, содержащих ось симметрии. Это движение, однако, тоже квантуется. Необходим, хотя и относительно небольшой, но конечный квант энергии для возбуждения такого вращения. Поэтому при очень низких температурах, когда средняя энергия теплового движения меньше величины данного кванта, замороженными оказываются все вращательные степени свободы рассматриваемых молекул.

Необходимость передачи молекуле определенной порции энергии для приведения ее во вращение или для возбуждения колебательных состояний атомов в молекулах приводит к эффективной зависимости от температуры газа **числа «незамороженных» степеней свободы его молекул.** При очень низких температурах число «незамороженных» степеней свободы атомов и молекул всех газов рав-

но трем. Таким оно и остается при увеличении температуры для газов из сферически симметричных атомов. С подъемом температуры, когда энергия теплового движения становится больше соответствующих вращательных квантов энергии, число «незамороженных» степеней свободы молекул с осевой симметрией становится равным пяти, а при отсутствии вращательной симметрии – шести. С дальнейшим подъемом температуры становится возможным возбуждение колебательных движений атомов в молекулах газа, что еще более увеличивает число степеней свободы молекул.

Согласно статистической физике в равновесии на каждую поступательную и «незамороженную» вращательную степени свободы молекулы газа в среднем приходится одна и та же кинетическая энергия  $\varepsilon_0$ , равная

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} k_B T . \quad (4.5)$$

На каждую колебательную степень свободы в среднем приходится энергия  $2\varepsilon_0$ . Если при данной температуре  $T$  молекула имеет  $i$  поступательных и вращательных степеней свободы и  $j$  колебательных степеней, то в равновесии с каждой молекулой газа в среднем будет связана энергия

$$\varepsilon = (i + 2j)\varepsilon_0 = \frac{i + 2j}{2} k_B T . \quad (4.6)$$

Эта энергия складывается в общем случае из средней энергии поступательного движения, вращения, внутренних колебаний молекулы. Полезным для лучшего понимания формулы (4.6) может быть следующее замечание. Квантовая природа вращательного движения молекулы и ее внутренних колебательных движений естественно означает, что энергия вращения данной молекулы или ее внутренних колебаний кратна целому числу соответствующих квантов (порций) энергии. Непрерывно меняющееся с температурой среднее значение энергии  $kT$ , приходящейся в равновесии, например, на колебательную степень свободы молекулы, есть результат усреднения кратных различным целым числам значений энергии колебаний отдельных молекул по всем молекулам газа.

В приближении идеального газа вся внутренняя энергия газа связана с энергией теплового движения его молекул, включая энергию вращения молекул и колебаний атомов в молекулах. Для увеличения на малую величину  $dT$  при постоянном объеме температуры газа, состоящего из  $N$  молекул, газу необходимо сообщить количество теплоты, согласно (4.6) равное

$$dQ = \frac{i+2j}{2} k_B N dT. \quad (4.7)$$

Отсюда следует выражение для теплоемкости  $C_V$  **идеального газа** при постоянном объеме

$$C_V = \frac{i+2j}{2} k_B N. \quad (4.8)$$

При **данной температуре** внутренняя энергия идеального газа не зависит от величины занимаемого им объема, а, значит, и от давления газа, которое меняется с изменением объема. Поэтому для идеального газа справедливо

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \quad (4.9)$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0, \quad (4.10)$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p. \quad (4.11)$$

Из (4.3), (4.4), (2.4) и последнего равенства следует **соотношение Майера** для теплоемкости  $C_p$  идеального газа при постоянном давлении

$$C_p = C_V + k_B N. \quad (4.12)$$

Наряду с удельной теплоемкостью, определяемой как теплоемкость единицы массы вещества, в физике часто используется теплоемкость, отнесенная к одной молекуле вещества в данном фазовом состоянии. Обозначая такую теплоемкость малой буквой  $c$ , из (4.8) (4.12) для идеального газа найдем

$$c_V = \frac{i+2j}{2} k_B, \quad c_p = \frac{i+2j+2}{2} k_B. \quad (4.13)$$

Поскольку при данной температуре среди хаотически движущихся молекул газа всегда есть молекулы, энергия теплового движения которых превышает ее среднее значение, то изменение эффективного числа степеней свободы молекул, а по (4.8), (4.12) (4.13) и соответствующих теплоемкостей, с увеличением температуры происходит не слишком резко.

На рис. 2 показан примерный вид зависимости от температуры теплоемкости  $c_V$  идеального газа из двухатомных молекул (примерный - в отношении начала и протяженности участков постоянной теплоемкости). При температурах близких к абсолютному нулю мы имеем дело с конденсированным состоянием вещества, в котором теплоемкость стремится к нулю с уменьшением температуры. Первый горизонтальный участок кривой на рис. 2 соответствует отсутствию вращения и внутренних движений в молекулах газа. Его относительно небольшая протяженность определяется величиной вращательного кванта, различного у различных веществ. Температурам, при которых средняя энергия теплового движения молекул сравнивается с энергией вращательного кванта, на графике отвечает область перехода к новому значению теплоемкости газа. По выходе из этой области число «незамороженных» степеней свободы двухатомных молекул увеличивается на две единицы. У одних веществ вращательное движение молекул возбуждается при температуре в несколько градусов Кельвина, у других при температурах в несколько десятков градусов Кельвина.

Следующая область перехода к новому значению теплоемкости на рис. 2 отвечает возбуждению внутренних колебаний атомов в молекулах газа. Поскольку колебательный квант энергии, необходимый для возбуждения колебаний в молекуле, на два три порядка превышает вращательный квант, то на практике включение колебательной степени свободы молекулы происходит уже при достаточно высоких температурах. При дальнейшем повышении температуры молекулы газа начинают распадаться на атомы.

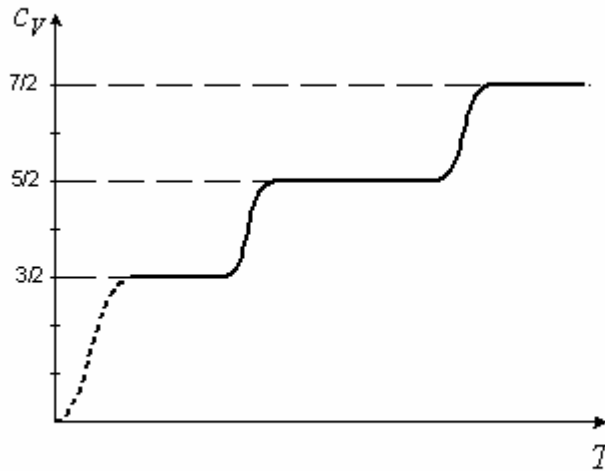


Рис. 2. Примерный вид зависимости от температуры теплоемкости  $c_V$  идеального газа из двухатомных молекул

Из проведенных рассуждений вытекает, что на практике в достаточно широких температурных интервалах газы имеют независящие от температуры теплоемкости, которые в расчете на одну молекулу согласно (4.13) составляют:

$$c_V = \frac{3}{2}k_B, \quad c_p = \frac{5}{2}k_B \quad (4.14)$$

– для одноатомных газов;

$$c_V = \frac{5}{2}k_B, \quad c_p = \frac{7}{2}k_B \quad (4.15)$$

– для газов, молекулы которых имеют осевую симметрию;

$$c_V = \frac{7}{2}k_B, \quad c_p = \frac{9}{2}k_B \quad (4.16)$$

– для газов, молекулы которых не обладают вращательной симметрией. Следующая небольшая таблица наблюдаемых при нормальной температуре значений теплоемкостей  $c_V$  и  $c_p$  в единицах постоянной Больцмана  $k_B$ , заимствованная из [2] содержит данные, в целом подтверждающие сказанное. Вместе с тем, для газов, состоящих из молекул более сложных, несколько колебательных степеней свободы могут включаться уже и при комнатных температурах. Примером такого вещества служит хлороформ. Дроби в скобках за значениями теплоемкостей в таблице являются ближайшими к табличным данным дробями вида  $i/2$ .



Таблица 2. Наблюдаемые значения теплоемкостей  $c_V$  и  $c_p$ .

| Газ               | $c_V/k_B$      | $c_p/k_B$     | Газ                   | $c_V/k_B$     | $c_p/k_B$     |
|-------------------|----------------|---------------|-----------------------|---------------|---------------|
| Гелий, $He$       | 1,499<br>(3/2) | 2,52<br>(5/2) | Кислород, $O_2$       | 2,51<br>(5/2) | 3,47<br>(7/2) |
| Аргон, $Ar$       | 1,500<br>(3/2) | 2,55<br>(5/2) | Пар воды, $H_2O$      | 3,47<br>(7/2) | 4,35<br>(9/2) |
| Водород,<br>$H_2$ | 2,45<br>(5/2)  | 3,46<br>(7/2) | Метан, $CH_4$         | 3,28<br>(7/2) | 4,28<br>(9/2) |
| Азот, $N_2$       | 2,50<br>(5/2)  | 3,44<br>(7/2) | Хлороформ<br>$CHCl_3$ | 7,65          | 8,66          |