

Если же постоянно давление, то отношение  $\frac{dV}{dT}$  переходит в частную производную  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ . В этом случае формула (18.2) дает

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (18.4)$$

Для разности теплоемкостей  $C_P - C_V$  получаем

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (18.5)$$

Можно написать другое выражение для  $C_P$ , которым часто пользуются. Если процесс протекает при постоянном давлении, то на основании определения энтальпии  $\delta Q = dI$ . Поэтому

$$C_P = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_P. \quad (18.6)$$

3. Формулы (18.3) и (18.6) позволяют установить зависимость теплового эффекта реакции от температуры. С этой целью дифференцируем уравнения (17.1) и (17.2) по температуре и используем формулы (18.3) и (18.6). В результате придем к следующим соотношениям:

$$\frac{dW_V}{dT} = (C_V)_1 - (C_V)_2, \quad (18.7)$$

$$\frac{dW_P}{dT} = (C_P)_1 - (C_P)_2. \quad (18.8)$$

Здесь буквой  $C$  с соответствующими индексами обозначены теплоемкости всей системы до и после реакции.

## § 19. Внутренняя энергия идеального газа. Закон Джоуля

1. Чтобы из общих термодинамических соотношений, установленных в предыдущих параграфах, можно было получить конкретные результаты, надо знать, во-первых, уравнение состояния

$$f(P, V, T) = 0. \quad (19.1)$$

Во-вторых, надо знать внутреннюю энергию тела как функцию параметров, определяющих его состояние, например

$$U = U(V, T). \quad (19.2)$$

Зависимость типа (19.2) называется *калорическим уравнением состояния*, в отличие от зависимости типа (19.1), называемой *термическим уравнением состояния*. Оба эти уравнения не могут быть получены теоретически методами формальной термодинамики. Формальная термодинамика заимствует их из опыта.

2. Рассмотрим прежде всего приложения первого начала термодинамики к идеальным газам. Термическим уравнением состояния таких газов является уравнение Клапейрона. Для одного моля газа оно имеет вид

$$PV = RT.$$

Чтобы получить калорическое уравнение состояния, исследуем сначала, как зависит внутренняя энергия  $U$  от объема газа  $V$ .

Первый опыт, позволяющий в принципе дать приближенный ответ на этот вопрос, был поставлен Гей-Люссаком, хотя сам Гей-Люссак не уяснил его значение и не сделал из него надлежащих выводов. Два медных сосуда  $A$  и  $B$  одинаковых объемов (рис. 17) были соединены трубкой с краном  $C$ . Сосуд  $A$  был наполнен воздухом, сосуд  $B$  — откачан. При открытии

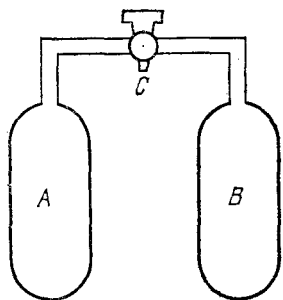


Рис. 17.

крана  $C$  воздух из  $A$  устремлялся в  $B$ . Гей-Люссак наблюдал, что температура воздуха в  $A$  несколько понижалась, а в  $B$  — повышалась. Такое изменение температуры объясняется тем, что воздух в  $A$  при расширении совершал работу и на это затрачивал часть своей внутренней энергии. При достижении теплового равновесия между сосудами  $A$  и  $B$  в них устанавливалась одна и та же температура, равная первоначальной температуре воздуха в сосуде  $A$ . Какой вывод следует сделать

из результата опыта? Весь воздух был заключен в жесткую оболочку, состоящую из стенок сосудов  $A$  и  $B$  и соединительной трубки. Внешняя работа не производилась. Тепло из окружающей среды, если и подводилось, то за время опыта было пренебрежимо мало. Поэтому внутренняя энергия воздуха в системе измениться не могла. Опыт показал, что температура газа не изменилась, тогда как объем его удвоился. Отсюда можно сделать вывод, что при неизменной температуре внутренняя энергия газа не зависит от его объема. Опыт в измененном виде был повторен Джоулем. В одном из сосудов находился воздух под давлением 22 атм, другой сосуд был откачан. Оба сосуда погружались в воду, перемешиваемую во время опыта, чтобы температура ее во всех частях была одной и той же. При открывании крана  $C$  воздух перетекал из одного сосуда в другой. Однако никакого изменения температуры окружающей воды не наблюдалось.

3. Опыты Гей-Люссака и Джоуля не обладали достаточной чувствительностью. Причина малой точности этих опытов состоит, главным образом, в том, что теплоемкость воздуха была мала по сравнению с теплоемкостью сосудов и воды в калориметре. Вследствие этого малые изменения температуры было трудно обнаружить. Безупречные экспериментальные исследования были выполнены

совместно Джоулем и В. Томсоном в течение десятилетия 1852—1862 гг. Эти классические исследования позволили ответить не только на вопрос о зависимости внутренней энергии газа от объема. Их значение много шире. Было открыто важное физическое явление, получившее название *эффекта Джоуля — Томсона*.

В опытах Джоуля и Томсона бралась цилиндрическая трубка, окруженная теплоизолирующим материалом. В середине трубки между двумя металлическими сетками  $MN$  и  $M'N'$  (рис. 18) помещалась пробка из плотной ваты или очесов шелка. Исследуемый газ под действием разности давлений медленно протекал через пробку. Благодаря наличию пробки течение газа было спокойным, т. е. не возникало никаких турбулентных движений. Кроме того, пробка обеспечивала медленность течения, при котором кинетической энергией газа как величиной, пропорциональной квадрату скорости, можно было полностью пренебречь. В этих условиях в каждый момент времени газ по обе стороны пробки находился в термодинамически равновесных состояниях. Наличие тепловой защиты делало процесс течения адиабатическим. Давления газа по разные стороны пробки  $P_1$  и  $P_2$  поддерживались постоянными.

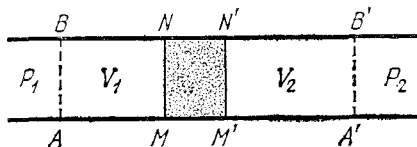


Рис. 18.

Пробка и газ во время процесса обменивались между собой теплом. Но когда процесс становился стационарным, теплообмен прекращался, физическое состояние пробки, а потому и ее внутренняя энергия оставались неизменными. При стационарном течении по одну сторону пробки устанавливалась постоянная температура газа  $T_1$ , а по другую — постоянная температура  $T_2$ . Эти температуры и измерялись в опыте. Стационарное течение газа через пробку называется *процессом Джоуля — Томсона*, а изменение температуры газа при таком течении — *эффектом Джоуля — Томсона*.

4. Выделим мысленно по левую сторону пробки объем газа  $V_1$ , занимающий пространство  $ABNM$ . После прохождения через пробку выделенная порция газа займет пространство  $M'N'A'B'$  с объемом  $V_2$ . Применим к ней первое начало термодинамики. Граница  $AB$  переходит в положение  $MN$ . При этом над газом производится работа  $P_1 \cdot S \cdot AM = P_1 V_1$  ( $S$  — площадь поперечного сечения трубки). Граница же  $M'N'$  переходит в положение  $A'B'$ , и газ производит внешнюю работу  $P_2 \cdot S \cdot M'A' = P_2 V_2$ . Полная работа, совершенная газом, равна  $A = P_2 V_2 - P_1 V_1$ . Тепла газ не получал, так как стенки трубки — адиабатические. Физическое состояние пробки и ее внутренняя энергия остались неизменными. Поэтому, обозначая внутреннюю энергию выделенной массы газа через  $U$ , можно написать

$$U_2 - U_1 + A = 0$$

или

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2.$$

По определению энтальпии  $I = U + PV$ . Поэтому последнее равенство означает, что в процессе Джоуля — Томсона энтальпия  $I$  газа не меняется:

$$I_1 = I_2. \quad (19.3)$$

5. Следствия из этого соотношения, являющегося основным в теории эффекта Джоуля — Томсона, могут быть выведены только с помощью второго начала термодинамики. Они будут рассмотрены в §§ 46 и 104. Сейчас же мы ограничимся более скромной целью. Используя результаты опытов Джоуля — Томсона, найдем зависимость внутренней энергии идеального газа от его объема.

На опыте измерялись температуры газа по обе стороны пробки при стационарном течении его. Джоуль и Томсон нашли, что температура всех исследуемых газов немного понижалась, за исключением водорода, для которого она несколько повышалась. Разность температур  $T_2 - T_1$  была тем меньше, чем лучше выполнялось уравнение Клапейрона  $PV = RT$ , т. е. чем ближе газ следовал законам идеальных газов. Отсюда можно заключить, что для идеальных газов  $T_1 = T_2$ . А так как по закону Бойля — Мариотта  $P_1 V_1 = P_2 V_2$ , то уравнение (19.2) дает  $U_1 = U_2$  или

$$U(T, V_1) = U(T, V_2). \quad (19.4)$$

Таким образом, внутренняя энергия идеального газа при неизменной температуре не зависит от его объема. Иными словами, для идеального газа  $U$  есть функция только температуры. Этот опытный факт называется законом Джоуля. В дальнейшем (см. § 34) будет показано, что с помощью второго начала термодинамики закон Джоуля можно вывести теоретически из уравнения Клапейрона. Однако вид функции

$$U = U(T) \quad (19.5)$$

не может быть установлен методами формальной термодинамики. Эта функция может быть только выражена через теплоемкость  $C_V$  идеального газа. В самом деле, для любого тела величина  $C_V$  определяется выражением (18.3). А так как для идеального газа  $U$  от  $V$  не зависит, то в этом случае

$$C_V = \frac{dU}{dT}. \quad (19.6)$$

Отсюда следует, что сама теплоемкость  $C_V$  идеального газа не зависит от объема, а является функцией только температуры. Поэтому для идеального газа

$$U = \int C_V(T) dT. \quad (19.7)$$

Опыт показывает, что во многих случаях  $C_V$  в широких температурных интервалах остается почти постоянной. Это имеет место для таких газов, как водород, гелий, аргон, неон, азот, кислород и пр., начиная с температур порядка 100 К до температур порядка 1000 К. Если совсем пренебречь зависимостью  $C_V$  от температуры, то вместо (19.7) можно написать более простую формулу

$$U = C_V T. \quad (19.8)$$

Как показывает опыт и молекулярно-кинетическая теория, для одноатомных газов  $C_V \approx 3$  кал/(К·моль), для двухатомных  $C_V \approx 5$  кал/(К·моль), для многоатомных  $C_V \approx 6$  кал/(К·моль).

### ЗАДАЧИ

1. Доказать, что энтальпия идеального газа не зависит от давления, а является функцией только его температуры.

2. Если начальные и конечные продукты реакции являются идеальными газами, то тепловой эффект реакции  $W_V$  не зависит от объемов газов, а  $W_P$  — от их давлений до и после реакции. Обе эти величины зависят только от температуры газов до и после реакции. Доказать.

3. Показать, что внутренняя энергия воздуха в помещении не зависит от температуры, если давление наружного воздуха остается постоянным. Воздух считать идеальным газом.

У к а з а н и е. Представить внутреннюю энергию в виде

$$U = C_V \frac{PV}{R}.$$

## § 20. Уравнение Роберта Майера

1. Применим формулу (18.5) к идеальному газу. По закону Джоуля  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ , из уравнения Клапейрона следует  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R/P$ . Поэтому указанная формула дает

$$C_P - C_V = R. \quad (20.1)$$

Это важное соотношение называется *уравнением Роберта Майера*.

Приведем еще один вывод уравнения (20.1). Пусть один моль идеального газа находится в цилиндре с поршнем. Закрепив поршень, повысим температуру газа на  $dT$ . Так как объем газа остается постоянным, то количество тепла, необходимое для такого нагревания, равно  $\delta_V Q = C_V dT$ . А так как при этом не производится работа, то это тепло равно приращению внутренней энергии газа:

$$C_V dT = dU. \quad (20.2)$$

Произведем теперь с тем же газом другой опыт. Пусть начальное состояние  $(T, V)$  будет тем же самым, что и в предыдущем опыте, но поршень не закреплен, а может свободно перемещаться под постоянным внешним давлением  $P$ . По определению теплоемкости  $C_P$