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 K до температур порядка 1000 K. Если совсем пренебречь зависимостью C_V от температуры, то вместо (19.7) можно написать более простую формулу

$$U = C_V T. \tag{19.8}$$

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 температур 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.

Указание. 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

$$C_P - C_V = R. \tag{20.1}$$

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:

$$C_V\, dT = dU. \tag{20.2}$$

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

для повышения температуры газа на dT потребуется тепло $\delta_P Q = C_P dT$. При этом газом будет совершена работа $\delta A = PdV$. Так как давление постоянно, то эту величину можно записать в виде $\delta A = d(PV) = d(RT) = RdT$. А так как внутренняя энергия газа зависит только от температуры, то она изменится на столько же, на сколько и в предыдущем опыте. Таким образом, во втором опыте

$$C_P\, dT = dU + R\, dT.$$

Подставив вместо dU выражение (20.2), мы снова придем к формуле (20.1).

Последний вывод особенно ясно показывает, что различие между C_P и C_V в случае идеального газа обусловлено только работой, которую совершает газ при расширении против постоянного внешнего давления. Важно подчеркнуть, что вывод использует закон Джоуля о независимости внутренней энергии идеального газа от занимаемого им объема.

2. Измерив теплоемкости C_P и C_V газа, можно вычислить *механический эквивалент теплоты*. Для этого можно воспользоваться уравнением Роберта Майера (20.1). Измеряя количество тепла в калориях, можно на опыте найти разность $C_P - C_V$ в тепловых единицах. С другой стороны, газовую постоянную R можно измерить в механических единицах. Если пользоваться 20-градусной калорией, то измерения дают

$$C_P - C_V = 1{,}986\ \text{кал/(К} \cdot \text{моль)},$$
$$R = 8{,}314 \cdot 10^7\ \text{эрг/(К} \cdot \text{моль)}.$$

Приравнивая эти две величины, получаем

$$1\ \text{кал} = 4{,}18 \cdot 10^7\ \text{эрг} = 4{,}18\ \text{Дж}.$$

Именно таким путем в 1842 г. механический эквивалент теплоты был вычислен теоретически немецким врачом Робертом Майером — одним из основоположников механической теории теплоты и первого начала термодинамики. Правда, найденное им значение механического эквивалента было заметно меньше истинного, что объясняется неточными значениями теплоемкостей воздуха C_P и C_V, которыми он располагал. Впервые достаточно точное значение механического эквивалента теплоты было определено в классических опытах Джоуля, начатых в 1847 году. Эти опыты общеизвестны, и нет необходимости останавливаться на их описании. Последующие измерения уточнили значения C_P и C_V для газов. Пользуясь этими значениями, было показано, что метод Р. Мейера, метод Джоуля и другие прямые методы, аналогичные методу Джоуля, приводят к одинаковым значениям механического эквивалента теплоты. Это было бы не так, если бы энергия идеального газа, помимо его температуры, зависила еще от объема. Поэтому отмеченное совпадение может служить одним из экспериментальных подтверждений закона Джоуля о независимости внутренней энергии идеального газа от его объема.

§ 21. Адиабатический процесс. Уравнение Пуассона

1. *Процесс, происходящий без подвода и отвода тепла, называется адиабатическим.* Рассмотрим, как связаны между собой параметры, определяющие состояние идеального газа, когда газ совершает квазистатический адиабатический процесс. Полагая в уравнении (15.5) $\delta Q = 0$, $dU = C_V dT$, получим

$$C_V\, dT + P\, dV = 0.$$

Из уравнения Клапейрона

$$dT = \frac{d(PV)}{R} = \frac{P\,dV + V\,dP}{R} = \frac{P\,dV + V\,dP}{C_P - C_V}.$$

Исключая dT, получим

$$C_P P\, dV + C_V V\, dP = 0.$$

Введем обозначение

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}. \tag{21.1}$$

Тогда

$$\gamma P\, dV + V\, dP = 0. \tag{21.2}$$

Таково дифференциальное уравнение квазистатического адиабатического процесса для идеального газа. Теплоемкости C_P и C_V для идеальных газов могут зависеть от температуры. Но во многих случаях они остаются практически постоянными в широких температурных интервалах. Если это так, то постоянно также и их отношение γ. Тогда уравнение (21.2) легко интегрируется и дает

$$PV^{\gamma} = \text{const}. \tag{21.3}$$

Это уравнение называется *уравнением Пуассона* (1781—1840). Оно является уравнением *адиабаты,* т. е. кривой, графически изображающей квазистатический адиабатический процесс. Величина γ называется *адиабатической постоянной.* Поскольку $PV = RT$, уравнение адиабаты можно записать еще в двух видах:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \tag{21.4}$$

$$\frac{P^{\gamma-1}}{T^{\gamma}} = \text{const}. \tag{21.5}$$

Так как $\gamma > 1$, то из (21.4) следует, что при адиабатическом сжатии газ нагревается, а при адиабатическом расширении — охлаждается. На этом основано явление *пневматического огнива*