

Значит, теплоемкость C_V идеального газа не зависит от объема, а может зависеть только от температуры.

Аналогичные соотношения получаются из уравнения (34.4). Именно,

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T = 0, \quad (34.7)$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = 0. \quad (34.8)$$

Отсюда видно, что энтальпия идеального газа и его теплоемкость C_P являются функциями одной только температуры.

З п р и м е р. Уравнение (34.2) можно обобщить на случай произвольной термодинамической системы, состояние которой определяется заданием каких-то внешних параметров a_1, a_2, \dots, a_n и температуры T . В этом случае элементарная работа представляется выражением

$$\delta A = A_1 da_1 + \dots + A_n da_n,$$

причем величины $A_i(a_1, a_2, \dots, a_n, T)$ играют роль обобщенных сил. Если $(n - 1)$ параметров a_j , за исключением одного a_i , поддерживать постоянными, то останется только один свободный параметр a_i . Тогда можно без всяких изменений повторить рассуждения, приведшие нас к формуле (34.2). Роль объема V будет играть параметр a_i , роль давления — обобщенная сила A_i . В результате получится

$$\frac{\partial U}{\partial a_i} = T \left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_a - A_i. \quad (34.9)$$

Аналогично можно обобщить формулу (34.4). Если ввести обозначения

$$I = U + A_1 a_1 + A_2 a_2 + \dots + A_n a_n, \quad (34.10)$$

то получится

$$\frac{\partial I}{\partial A_i} = a_i - T \left(\frac{\partial a_i}{\partial T}\right)_A. \quad (34.11)$$

Формулы (34.9) и (34.11) имеют многочисленные применения.

§ 35. Разность между теплоемкостями C_P и C_V

1. В § 18 из первого начала термодинамики была выведена формула

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (35.1)$$

Чтобы по этой формуле вычислить $C_P - C_V$, надо знать термическое и калорическое уравнения состояния. Второе начало термодинамики позволяет решить ту же задачу без использования калорического уравнения состояния. Оно приводит к формуле (34.2),

с помощью которой из соотношения (35.1) можно исключить производную $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$. Это дает

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (35.2)$$

С помощью тождества (8.4) эту формулу можно преобразовать к виду

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \quad (35.3)$$

Зная термическое уравнение состояния, можно по любой из этих формул вычислить разность $C_P - C_V$. В частности, для идеального газа $PV = RT$. В этом случае формулы (35.2) и (35.3) приводят к соотношению Роберта Майера $C_P - C_V = R$.

Если ввести коэффициент теплового расширения

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

и изотермический модуль всестороннего сжатия

$$K = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T,$$

то из первой формулы (35.3) получится

$$C_P - C_V = T\alpha^2 K \frac{V_0^2}{V}. \quad (35.4)$$

Так как $K > 0$, то из этой формулы следует, что для всех веществ $C_P > C_V$. Более строгое доказательство этого неравенства будет дано в § 51.

2. Для твердых и жидких тел разницей объемов V_0 и V обычно можно пренебречь. Если требуется получить разность $c_P - c_v$ удельных теплоемкостей, то молярный объем V следует заменить на удельный объем $v = 1/\rho$, где ρ — плотность вещества. Таким образом, для твердых и жидких тел приближенно

$$c_P - c_v = \frac{K}{\rho} T\alpha^2. \quad (35.5)$$

Для воды при $t = 0^\circ\text{C}$ ($T = 273,15$ К) $\alpha = -6,10 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $K = 2 \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2$, $\rho = 10^3 \text{ кг/м}^3$, и формула (35.5) дает $c_P - c_v = 2 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{ }^\circ\text{C)} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ ккал/(кг} \cdot \text{ }^\circ\text{C)}$. Столь ничтожная разница удельных теплоемкостей c_P и c_v для воды объясняется малостью коэффициента теплового расширения α . Эта малость в свою очередь обусловлена тем, что коэффициент α при $t = 4^\circ\text{C}$, где вода имеет наибольшую плотность, обращается в нуль,

3. В качестве второго примера вычислим удельную теплоемкость c_v ртути при $t = 0^\circ\text{C}$. Воспользуемся следующими экспериментальными данными:

$$T = 273 \text{ К}, \quad c_p = 140 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}), \quad \rho = 13,6 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3, \\ K = 2,6 \cdot 10^{10} \text{ Н}/\text{м}^2, \quad \alpha = 1,81 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}.$$

После подстановки в формулу (35.5) получится

$$c_p - c_v = 17 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}), \\ c_v = 123 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}) \approx 0,0292 \text{ ккал}/(\text{кг} \cdot \text{К}),$$

$$\frac{c_p}{c_v} = 1,13.$$

Здесь разница между c_p и c_v — величина, вполне заметная. Это в основном объясняется значительно бóльшим коэффициентом теплового расширения ртути при $t = 0^\circ\text{C}$, чем воды при той же температуре.

4. Выясним причину различия между теплоемкостями c_p и c_v для жидких и твердых тел. С этой целью воспользуемся формулой (35.1) и представим разность $c_p - c_v$ в виде

$$c_p - c_v = v \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right] \cdot \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{\alpha}{\rho} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right].$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P = \frac{\rho}{\alpha} (c_p - c_v). \quad (35.6)$$

После подстановки численных данных получаем для воды

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \approx -0,33 \cdot 10^8 \text{ Н}/\text{м}^2 \approx -0,33 \cdot 10^3 \text{ атм},$$

а для ртути

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \approx 1,28 \cdot 10^9 \text{ Н}/\text{м}^2 \approx 1,3 \cdot 10^4 \text{ атм}.$$

Следовательно, при обычных условиях величина $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T$ в тысячи и десятки тысяч раз превосходит атмосферное давление. Отсюда вытекает, что для жидких и твердых тел разность $c_p - c_v$ обусловлена главным образом работой, которая идет на изменение внутренней энергии тела при его расширении или сжатии при постоянном давлении. Работа против внешнего давления практически не играет никакой роли. Для газов, как мы видели, положение обратное: здесь разность $c_p - c_v$ обусловлена почти исключительно работой против постоянного внешнего давления P .

Если коэффициент теплового расширения α положителен (как в примере со ртутью), то при тепловом расширении тела надо затратить положительную работу против молекулярных сил. Если

коэффициент теплового расширения отрицателен (как в примере с водой), то при нагревании тело сжимается, но при этом работа против молекулярных сил также положительна. Этим и объясняется, почему в обоих случаях разность $c_p - c_v$ положительна.

§ 36. Принципиальный способ градуировки термометра в абсолютной шкале

Машина Карно теоретически может быть использована для градуировки термометра в термодинамической шкале температур. Для той же цели можно воспользоваться любым точным термодинамическим соотношением, в которое, помимо абсолютной температуры T , входят только экспериментально измеримые величины. Примером может служить соотношение (34.2). Покажем, как оно может быть использовано для указанной цели. Обозначим буквой τ какую-либо эмпирическую температуру, отсчитываемую по шкале практического термометра. Очевидно, $T = T(\tau)$, и задача состоит в нахождении функции $T(\tau)$. Так как постоянство T влечет за собой постоянство τ и наоборот, то $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau$.

Поэтому формулу (34.2) можно переписать в виде

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau = T \left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V \frac{d\tau}{dT} - P.$$

Отсюда

$$\frac{dT}{T} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V}{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + P} d\tau,$$

или после интегрирования

$$T = T_0 \exp \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V}{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + P} d\tau. \quad (36.1)$$

Частная производная $\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V$ может быть найдена из уравнения состояния $P = P(\tau, V)$. Величину же $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + P$ можно найти, измеряя количество тепла, которое тело получает при изотермическом квазистатическом расширении или отдает при изотермическом квазистатическом сжатии. В самом деле, поделив обе части равенства $\delta Q = dU + PdV$ на dV и предполагая, что температура остается постоянной, получим

$$\left(\frac{\delta Q}{dV}\right)_\tau = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + P.$$

Таким образом, все величины, стоящие под знаком интеграла в формуле (36.1), могут быть экспериментально измерены при всех значениях эмпирической температуры τ . После этого самый интеграл может быть вычислен численно. Тем самым будет найдена термодинамическая температура T как функция эмпирической температуры τ .

§ 37. Неравенство Клаузиуса (для частного случая)

1. Из рассуждений, приведенных в § 30 для доказательства теоремы Карно, можно извлечь другое интересное следствие. Рассмотрим произвольную термодинамическую систему (назовем ее