Закон (31.3) можно переписать и в таком виде:

$$\boxed{\Delta Q = \Delta U + \Delta A.} \tag{31.4}$$

Это и есть обычная математическая формулировка первого начала термодинамики:

*Количество теплоты, сообщенное телу* ($\Delta Q$), *идет на увеличение его внутренней энергии* ($\Delta U$) *и на совершение телом работы* ($\Delta A$).

## § 32. Теплоемкость газа. Физический смысл универсальной газовой постоянной

Теплоемкость тела характеризуется количеством теплоты, необходимым для нагревания этого тела на один градус (кельвин), и измеряется в джоулях на градус (Дж/К) *). Если для увеличения температуры тела на $\Delta T$ градусов необходимо сообщить ему $\Delta Q$ джоулей, то средняя теплоемкость тела в интервале $\Delta T$ определяется как

$$C_{\text{тела}} = \frac{\Delta Q}{\Delta T}. \tag{32.1}$$

*Теплоемкость тела пропорциональна массе и зависит от вещества тела.* Удельная теплоемкость $C_{\text{уд}}$ данного вещества (дерева, железа, бензина, воздуха и т. д.) характеризуется количеством теплоты, необходимым для нагревания 1 кг данного вещества на один градус, и измеряется в Дж/(кг·К). Удельная теплоемкость обычно слабо меняется с изменением температуры.

Для газов удобно пользоваться молярной теплоемкостью ($C_{\text{мол}}$ или просто $C$), характеризующейся количеством теплоты, нужным для нагревания одного киломоля данного вещества на один градус. Очевидно, что

$$C_{\text{уд}}\ (\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К}))\cdot\mu\ (\text{кг}/\text{кмоль}) = C\ (\text{Дж}/(\text{кмоль}\cdot\text{К})). \tag{32.2}$$

Поскольку в 1 киломоле любого газа содержится одинаковое число молекул, а средняя кинетическая энергия молекул не зависит от их массы, то можно ожидать, что молярные теплоемкости всех достаточно разреженных газов должны быть одинаковыми или по крайней мере подчиняться одинаковым закономерностям.

Теплоемкость тела существенно зависит от того, как меняется состояние тела в процессе нагревания. Рассмотрим для простоты идеальный одноатомный газ. Если мы будем нагревать газ, заключенный в замкнутом объеме, $V = \text{const}$ (рис. 2.43, *а*), то все под-

*) См. примечание на стр. 79.

водимое тепло $\Delta Q$ будет идти только на увеличение внутренней энергии газа. Тогда в (31.4) $\Delta A = 0$ и, следовательно,

$$\Delta Q = \Delta U.$$

При этом температура газа будет возрастать в соответствии с увеличением его внутренней энергии [см. (18.17)], откуда следует, что температура идеального газа пропорциональна его внутренней энергии. Давление газа $p$ также будет возрастать пропорционально температуре. Обозначим теплоемкость газа при постоянном объеме через $C_V$.

Если мы хотим, чтобы в процессе нагревания сохранялось давление, газу следует предоставить возможность расширяться. Для этого поместим газ в цилиндр с поршнем, на который действует постоянное давление $p = \text{const}$ (рис. 2.43, *б*). Так как внутренняя энергия $U$ идеального газа не зависит от его объема (18.17), то количество теплоты, необходимое для ее увеличения, останется тем же. Но при нагревании газа до той же температуры часть подводимого тепла расходуется теперь на работу против внешних сил при расширении газа. Следовательно, для нагревания газа до той же температуры, как и в предыдущем случае ($V = \text{const}$), придется затратить большее количество теплоты. Таким образом, теплоемкость $\Delta Q/\Delta T$ газа при постоянном давлении, которую мы обозначим через $C_p$, будет больше, чем $C_V$.

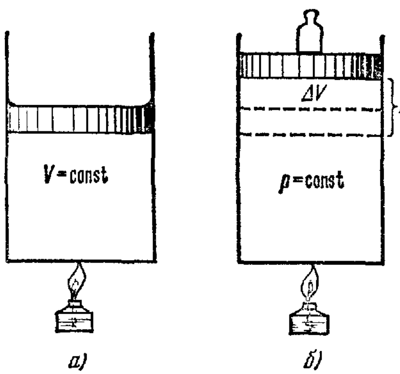

Рис. 2.43.

Рассмотренный пример очень важен. Он показывает, что количество теплоты $\Delta Q$, необходимое для нагревания газа на $\Delta T$ К, существенно зависит от дополнительных условий — характера изменения других макроскопических параметров, определяющих состояние газа, т. е. $p$ и $V$. Кроме рассмотренных процессов, характеризуемых простейшими дополнительными условиями $V = \text{const}$ и $p = \text{const}$, можно рассмотреть и множество других, отвечающих различным изменениям $V$ и $p$ при нагревании. Каждому процессу будет отвечать своя теплоемкость $C$ (см. § 34).

Величины $C_p$ и $C_V$ для идеального газа оказываются связанными простым соотношением. Для вывода этого соотношения рассмотрим сначала 1 кмоль идеального газа, нагреваемый при постоянном объеме (рис. 2.43, *а*). Газ при этом не расширяется и не совершает никакой работы, т. е. $\Delta A = 0$, и уравнение первого начала (31.3) примет вид

$$\Delta Q = \Delta U. \qquad (32.3)$$

Обозначив через $\Delta T$ повышение температуры газа в этом процессе, мы получим для теплоемкости этого процесса

$$C_V = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} \tag{32.4}$$

(для разных конкретных газов $C_V$, вообще говоря, различна, см. § 33).

Поместим теперь 1 кмоль идеального газа в сосуд, закрытый поршнем, над которым поддерживается постоянное давление $p = \mathrm{const}$ (рис. 243, *б*). Поршень свободно перемещается, и, следовательно, давление в газе будет равно той же величине. Для нагревания этого моля на то же число градусов $\Delta T$ придется теперь затратить большее количество тепла

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A, \tag{32.5}$$

где $\Delta A$ — работа, совершаемая газом при перемещении поршня. Теплоемкость этого процесса определяется из соотношения

$$C_p = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + \frac{\Delta A}{\Delta T} = C_V + \frac{\Delta A}{\Delta T}. \tag{32.6}$$

(Напомним еще раз, что для идеального газа $U$, а значит, и $\Delta U$ не зависит от объема или давления, но есть функция только его температуры; поэтому $\Delta U/\Delta T$ также не зависит от $V$ или $p$, а характеризует изменение внутренней энергии газа с изменением температуры. Мы нашли эту величину, определяя теплоемкость $\Delta U/\Delta T$ в случае, когда внешняя работа не производится, т. е. $V = \mathrm{const}$, а $\Delta V = 0$, и весь поток тепла идет только на увеличение внутренней энергии газа.)

Обозначим площадь поршня через $S$. Полная сила, действующая на поршень, $F = pS$. При расширении газа поршень поднимается на некоторую высоту $\Delta h$ (рис. 2.43), и, следовательно, газ совершит, преодолевая внешнюю силу, работу

$$\Delta A = F\,\Delta h = pS\,\Delta h = p\,\Delta V, \tag{32.7}$$

где $\Delta V = S\Delta h$ — увеличение объема газа.

Для идеального газа $p$, $V$ и $T$ связаны между собой уравнением Менделеева — Клапейрона, которое, для одного киломоля имеет вид

$$pV = RT. \tag{32.8}$$

После нагревания при $p = \mathrm{const}$ до температуры $T + \Delta T$ газ займет объем $V + \Delta V$. Следовательно,

$$p\,(V + \Delta V) = R\,(T + \Delta T). \tag{32.9}$$

Вычитая почленно (32.8) из (32.9), получим:

$$\Delta A = p\,\Delta V = R\,\Delta T. \tag{32.10}$$

Таким образом, искомая величина равна

$$\frac{\Delta A}{\Delta T}=\frac{p\,\Delta V}{\Delta T}=R. \qquad (32.11)$$

Соотношение (32.11) дает простую интерпретацию физического смысла универсальной газовой постоянной $R$:

*Универсальная газовая постоянная $R$ численно равна работе расширения киломоля идеального газа при нагревании его на один градус при постоянном давлении.*

Подставляя (32.11) в (32.6), получаем:

$$C_p=C_V+R \qquad (32.12)$$

или

$$C_p-C_V=R. \qquad (32.13)$$

Для идеального газа молярная теплоемкость при постоянном давлении превышает молярную теплоемкость при постоянном объеме на величину $R$, т. е. на 8,31 кДж/(кмоль·К). Это соотношение носит название **формулы Майера**. Зная разность теплоемкостей воздуха при постоянном давлении и постоянном объеме, выраженную в тепловых единицах, а также работу расширения при нагревании воздуха при постоянном давлении, выраженную в механических единицах, Р. Майер в 1842 г. впервые оценил величину **механического эквивалента тепла**.

## § 33. Теплоемкости одноатомных и многоатомных газов

Согласно (32.4) теплоемкость идеального газа при постоянном объеме равна приращению его внутренней энергии при нагревании на один градус. Заменяя конечные приращения бесконечно малыми, т. е. дифференциалами, мы перейдем от средней теплоемкости в некотором интервале температур к истинной, соответствующей данной температуре:

$$C_V=\frac{dU}{dT}. \qquad (33.1)$$

В одном киломоле газа содержится $N_0$ молекул (где $N_0$ — число Авогадро). Согласно (18.17) внутренняя энергия киломоля одноатомного газа при температуре $T$ равна

$$U=N_0\bar{\varepsilon}_{\text{пост}}=N_0\cdot\frac{3}{2}kT=\frac{3}{2}RT. \qquad (33.2)$$

Следовательно, молярная теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V=\frac{dU}{dT}=\frac{3}{2}R=\text{const} \qquad (33.3)$$