

П. П. ШИГОРІН

ЗАДАЧІ З ТЕРМОДИНАМІКИ

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

П. П. Шигорін

Задачі з термодинаміки

Методичні рекомендації

Редакційно-видавничий відділ «Вежа»
Волинського національного університету імені Лесі Українки
Луцьк – 2009

Рекомендовано до друку методичною радою Волинського національного університету імені Лесі Українки (протокол №3 від 26.11.2008 р.).

Рецензенти:

Григорчак І. І., доктор технічних наук, професор (національний університет «Львівська політехніка»);

Бордун І. М., кандидат фіз.-мат. наук, доцент (національний університет «Львівська політехніка»);

Сушко М. Я., кандидат фіз.-мат. наук, доцент (Одеський національний університет ім. І. І. Мечнікова);

Головіна Н. А., кандидат фіз.-мат. наук, доцент (Волинський національний університет ім. Лесі Українки).

Шигорін П. П.

Ш55 **Задачі з термодинаміки:** Метод. рек.— Луцьк: РВВ «Вежа» Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки, 2009.— 72 с.

Методичні рекомендації містять 186 задач із термодинаміки, які виносяться студентам фізичного факультету на перший модуль («Термодинаміка») під час вивчення дисципліни «Термодинаміка і статистична фізика». У збірник включено задачі, які входять у план практичних занять, а також задачі для самостійного розв'язання відповідно до індивідуального плану.

Для студентів фізичних спеціальностей вищих навчальних закладів.

УДК 536: 371.214.114

ББК 22.317.1 я 81

© Шигорін П. П., 2009

© Волинський національний університет імені Лесі Українки, 2009

Зміст

Передмова	4
Розділ 1 Математичний апарат термодинаміки. Робота в термодинаміці	5
Розділ 2 Рівняння стану. Перший принцип термодинаміки	15
Розділ 3 Другий принцип термодинаміки. Ентропія	24
Розділ 4 Методи термодинаміки	39
Розділ 5 Фазові переходи та критичні явища	53
Додаток	69
Література.....	70

Передмова

У цьому методичному посібнику зібрані задачі з термодинаміки, які виносяться студентам фізичного факультету на перший модуль («Термодинаміка») при вивченні дисципліни «Термодинаміка і статистична фізика». Частина задач розглядається на практичних заняттях, решту задач студент має розв'язати самостійно за індивідуальним планом. Деякі задачі можуть виявитися корисними при вивченні розділу загального курсу «Молекулярна фізика і термодинаміка».

Уся сукупність задач поділена на п'ять розділів:

* Математичний апарат термодинаміки. Робота в термодинаміці (26 задач)

* Рівняння стану. Перший принцип термодинаміки (40 задач)

* Другий принцип термодинаміки. Ентропія (40 задач)

* Методи термодинаміки (40 задач)

* Фазові переходи та критичні явища (40 задач)

Такий поділ відповідає робочій навчальній програмі курсу «Термодинаміка і статистична фізика».

Кожен із вказаних розділів починається з коротких теоретичних відомостей, де подано основні фізичні поняття, наведено формулювання основних законів, виписано загальні співвідношення між фізичними величинами, що знадобиться при розв'язанні задач даного розділу.

Після теоретичних відомостей подано задачі. В межах розділу задачі згруповано за типами. Одну задачу кожного типу подано з докладним розв'язком. Для решти — наведено відповідь.

У формулюваннях умов задач використовуються фізичні величини, розмірності яких записані в різних системах одиниць (СІ, Гаусса, тощо). Зв'язок між різними системами одиниць вимірювання термодинамічних величин подано у додатку «Одиниці виміру термодинамічних величин».

Автор висловлює вдячність рецензентам Бордуну І.М., Головіній Н.А., Григорчаку І.І. та Сушкю М.Я. за цінні зауваження висловлені при рецензуванні посібника, які покращили його зміст, а також Головію В.М. за допомогу при підготовці видання до друку.

Розділ 1

Математичний апарат термодинаміки.

Робота в термодинаміці

Математичним апаратом термодинаміки є теорія диференціальних форм багатьох змінних — пфаффових форм.

Пфаффовою формою $\delta\Pi$ називають лінійну комбінацію диференціалів незалежних змінних x_i

$$\delta\Pi = \sum_{i=1}^n X_i(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_i.$$

У випадку двох змінних диференціальна форма має вигляд

$$\delta\Pi = P(x, y)dx + Q(x, y)dy.$$

Пфаффова форма може бути двох видів — повний диференціал du і неповний диференціал (або просто диференціальна форма) δu .

Повний диференціал du має наступні властивості

- криволінійний інтеграл Π роду від повного диференціала не залежить від шляху інтегрування, а визначається лише початковою A_0 і кінцевою точкою A

$$\int_{(I)} du = \int_{(II)} du = u(A) - u(A_0);$$

- криволінійний інтеграл Π роду від повного диференціала по довільному замкнутому контуру дорівнює нулю

$$\oint_L du = 0;$$

- мішані похідні від повного диференціала рівні між собою

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \right) = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x} \right).$$

з цих властивостей не виконується.

Диференціальну форму можна перетворити на повний диференціал, якщо домножити її на інтегруючий множник μ . Цей множник існує не для усіх диференціальних форм.

Різноманітні термодинамічні величини (температура, тиск, об'єм, внутрішня енергія, теплоємність, намагніченість тощо) пов'язані між собою рівняннями в частинних похідних. Часто потрібно виражати одну частинну похідну через іншу. Ефективним методом переходу від частинної похідної за одними змінними до частинної похідної за іншими змінними є **метод якобіанів**.

Якобіаном називається називається величина

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y \\ \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x.$$

З означення якобіана слідують такі його властивості

1. $\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(u, v)}{\partial(y, x)}$,
2. $\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, v)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_v$,
3. $\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(m, n)} \cdot \frac{\partial(m, n)}{\partial(x, y)}$.

Надзвичайно ефективним методом дослідження термодинамічних систем є метод термодинамічних потенціалів (див. Розділ 4). Прикладами термодинамічних потенціалів є внутрішня енергія, ентропія, вільна енергія тощо. Різні термодинамічні потенціали пов'язані між собою перетворенням Лежандра, яке застосовується при переході від лагранжевого формалізму класичної механіки до гамільтонового.

У випадку функції однієї змінної **перетворенням Лежандра** функції $f(x)$ називається функція $g(p)$ така, що

$$g(p) = px(p) - f(x(p)),$$

де точка $x(p)$ визначається з умови

$$\frac{df(x)}{dx} = p.$$

них.

В першому принципі термодинаміки, який, по суті, є законом збереження енергії в термодинаміці, фігурує поняття елементарної роботи термодинамічної системи. Тому надзвичайно важливо вміти знаходити вирази для елементарної роботи різних термодинамічних систем. Зауважимо, що знаходження виразу для елементарної роботи є задачею не термодинаміки, а механіки чи електродинаміки суцільних середовищ.

1.1. (P). Між трьома змінними існує зв'язок $F(x, y, z) = 0$ і кожна змінна є диференційовною функцією двох інших змінних. Довести, що в цьому випадку виконується співвідношення

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1.$$

Розв'язання

Обчислимо повний диференціал функції F . Маємо

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y} dz = 0. \quad (1.1)$$

Нехай $x = \text{const}$, тоді $dx = 0$. В цьому випадку співвідношення (1.1) набуде вигляду

$$\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z} (dy)_x + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y} (dz)_x = 0.$$

Звідси знаходимо

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y}}{\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z}}.$$

Покладаючи в співвідношенні (1.1) $y = \text{const}$ та $z = \text{const}$, отримаємо

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z}}{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z}}.$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z}}{\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y}}.$$

Таким чином, одержуємо

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1.$$

1.2. Між трьома змінними існує зв'язок $F(x, y, z) = 0$ і кожна змінна є диференційовною функцією двох інших змінних. Довести співвідношення між похідними

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_w = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_w.$$

1.3. Між трьома змінними існує зв'язок $F(x, y, z) = 0$ і кожна змінна є диференційовною функцією двох інших змінних. Знайти співвідношення між похідною $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{xy}$ і похідними $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$, $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$.

Відповідь: $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{xy} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y - \frac{y}{x} \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x.$

1.4. Між трьома змінними існує зв'язок $F(x, y, z) = 0$ і кожна змінна є диференційовною функцією двох інших. Знайти співвідношення між похідною $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{x^2y^{-1}}$ і похідними $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$, $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$.

Відповідь: $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{x^2y^{-1}} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \frac{2y}{x} \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x.$

1.5. (P). Для пфаффової форми $\delta u = x dx + x dy$ обчислити криволінійні інтеграли II роду від точки 1 до точки 3 по шляхах (I) та (II) (див. Рис. 1.1).

Розв'язання

Розглянемо інтеграл по шляху (I). Розіб'ємо шлях інтегрування на дві ланки: $(1 \rightarrow 3) = (1 \rightarrow 2) + (2 \rightarrow 3)$. Враховуючи, що на ділянці $(1 \rightarrow 2)$ $dx = 0$, а на ділянці $(2 \rightarrow 3)$ $dy = 0$, одержимо

$$\int_{(I)} \delta u = \int_{y_1}^{y_2} x_1 dy + \int_{x_1}^{x_2} x dx = x_1(y_2 - y_1) + \frac{1}{2}(x_2^2 - x_1^2).$$

Аналогічно для шляху (II)

$$\int_{(II)} \delta u = \int_{x_1}^{x_2} x dx + \int_{y_1}^{y_2} x_2 dy = \frac{1}{2}(x_2^2 - x_1^2) + x_2(y_2 - y_1).$$

Таким чином

$$\int_{(I)} \delta u - \int_{(II)} \delta u = (x_1 - x_2)(y_2 - y_1) \neq 0.$$

лежить від форми шляху, а тому дана форма не є повним диференціалом.

1.6. Для пфаффової форми $\delta v = ydx + xdy$ обчислити криволінійні інтеграли II роду від точки 1 до точки 3 по шляхах (I) та (II) (див. Рис. 1.1). Порівняти одержані результати.

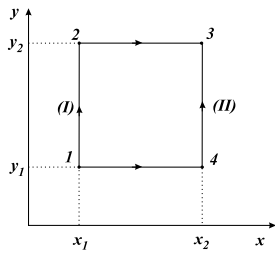


Рис. 1.1.

Відповідь: $\int_{(I)} \delta v = \int_{(II)} \delta v = y_2 x_2 - y_1 x_1$, δv — повний диференціал.

1.7. (Р). Для пфаффової форми $\delta u = xdx + xdy$ обчислити криволінійний інтеграл II роду по замкнутому контуру L, яким є коло одиничного радіуса з центром у початку координат.

Розв'язання

Рівняння кола одиничного радіуса $x^2 + y^2 = 1$ можна записати параметрично

у вигляді

$$x = \cos \varphi, \quad y = \sin \varphi, \quad \varphi \in [0, 2\pi].$$

Звідси

$$xdx + xdy = -\cos \varphi \sin \varphi d\varphi + \cos^2 \varphi d\varphi = \left(\frac{1}{2} + \frac{\sin 2\varphi}{2} + \frac{\cos 2\varphi}{2} \right) d\varphi.$$

Тоді інтеграл по замкнутому контуру L буде рівний

$$\oint_L \delta u = \int_0^{2\pi} \left(\frac{1}{2} + \frac{\sin 2\varphi}{2} + \frac{\cos 2\varphi}{2} \right) d\varphi = \pi.$$

Бачимо, що для даної пфаффової форми інтеграл по замкнутому контуру не дорівнює нулю, а тому дана форма не є повним диференціалом.

1.8. Для пфаффової форми $\delta v = ydx + xdy$ обчислити криволінійний інтеграл II роду по замкнутому контуру L, яким є коло одиничного радіуса з центром в початку координат.

Відповідь: $\oint_L \delta v = 0$.

1.9. Для пфаффової форми $\delta u = xdx + xdy$ обчислити мішані похідні $\left(\frac{\delta^2 u}{\partial x \partial y} \right)$ та $\left(\frac{\delta^2 u}{\partial y \partial x} \right)$. Порівняти отримані результати.

Відповідь: $\left(\frac{\delta^2 u}{\partial x \partial y} \right) \neq \left(\frac{\delta^2 u}{\partial y \partial x} \right)$.

похідні $\left(\frac{\partial v}{\partial x \partial y}\right)$ та $\left(\frac{\partial v}{\partial y \partial x}\right)$. Порівняти отримані результати.

Відповідь: $\left(\frac{\delta^2 v}{\partial x \partial y}\right) = \left(\frac{\delta^2 v}{\partial y \partial x}\right)$.

1.11. Перевірити, які з наведених пфаффових форм є повними диференціалами

$$\begin{aligned}\delta u_1 &= \frac{-y}{x^2 + y^2} dx + \frac{x}{x^2 + y^2} dy, \\ \delta u_2 &= (y - x^2) dx + (x + y^2) dy, \\ \delta u_3 &= (2y^2 - 3x) dx - 4xy dy.\end{aligned}$$

Для форм, які є повними диференціалами, визначити $u(x, y)$.

Відповідь: $u_2(x, y) = xy - \frac{1}{3}(y^3 - x^3)$.

1.12. Для пфаффової форми $\delta u = x dx + x dy$ знайти інтегруючий множник.

Відповідь: $\mu = \frac{1}{x}$.

1.13. Показати, що пфаффова форма двох змінних $\delta Q = X(x, y) dx + Y(x, y) dy$ завжди має інтегруючий множник $\beta(x, y)$, такий, що $\beta \delta Q = dS$, де dS — повний диференціал.

1.14. Показати, що пфаффова форма трьох змінних $\delta \Pi = -y dx + x dy + k dz$ не має інтегруючого множника (тут $k = const$).

1.15. Диференціал функції двох змінних має вигляд

$$df(x, y) = P(x, y) dx + Q(x, y) dy.$$

Виразити функції P та Q через частинні похідні від f .

Відповідь: $P = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$, $Q = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$.

1.16. Використовуючи метод якобіанів, довести співвідношення

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1.$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_x}{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_y} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_v.$$

1.18. Знайти перетворення Лежандра функції $f(x) = \frac{1}{\alpha}x^\alpha$.

Відповідь: $\frac{1}{\beta}p^\beta$, $\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta} = 1$.

1.19. Знайти перетворення Лежандра функції $f(x) = \frac{1}{2}e^{2x}$.

Відповідь: $\frac{1}{2}p(1 - \ln p)$.

1.20. (Р). Знайти вираз для елементарної роботи δA деформації системи, яка знаходиться в умовах рівномірного всебічного стиску.

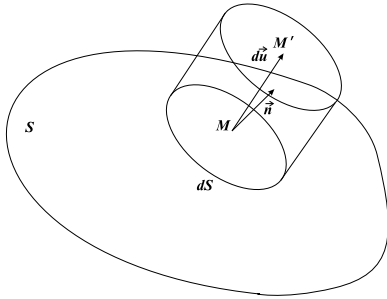


Рис. 1.2. Елементарна деформація системи.

Розв'язання

Розглянемо систему, яка обмежена поверхнею S (див. Рис. 1.2). Виділимо на ній елементарну площадку dS в околі біжучої точки M . Позначимо силу, яка діє збоку системи на одиничну площадку поверхні (механічну напругу) через $\vec{\sigma}$. Тоді сила, що діє на елементарну площадку dS дорівнює $\vec{\sigma}dS$. Нехай в процесі нескінченно малої деформації точка M перейшла в точку M' . Позначимо вектор переміщення точки M (вектор деформації) через $d\vec{u}(M)$.

За механічним означенням, робота дорівнює добутку «сила-путь». Тому елементарна робота системи при нескінченно малій деформації дорівнює

$$\delta A = \int_S \vec{\sigma}(M)dS(M)d\vec{u}(M).$$

отного тиску. Це означає, що на елементу в кожній точці M поверхні в напрямку нормалі до поверхні діє однакова сила. В цьому випадку механічна напруга дорівнює

$$\vec{\sigma}(M) = p\vec{n}(M), \quad p = \text{const.}$$

Тут $\vec{n}(M)$ — зовнішня нормаль до поверхні в точці M , p — тиск, створений зовнішнім середовищем. Будемо нехтувати зміною тиску при нескінченно малих деформаціях. В цьому випадку елементарна робота

$$\delta A = \int_S p\vec{n}(M)dS(M)d\vec{u}(M) = p \int_S dS(M)\vec{n}(M)d\vec{u}(M).$$

Підінтегральний вираз $dS(M)\vec{n}(M)d\vec{u}(M)$ дорівнює об'єму нескінченно малого циліндрика з площею основи dS і висотою $\vec{n}d\vec{u} = du_n$. Тому інтеграл по усій поверхні від цієї величини дає зміну об'єму системи при деформації

$$\int_S dS(M)\vec{n}(M)d\vec{u}(M) = dV.$$

Остаточно

$$\delta A = pdV.$$

1.21. Чому дорівнює робота газу при його розширенні у вакуум?

Відповідь: $A = 0$.

1.22. При охолодженні газу методом Джоуля – Томсона, газ протискується через пористу перегородку так, що тиск ліворуч і праворуч перегородки залишається неоднаковий, рівний p_1 в одній частині посудини і p_2 — в другій. Визначити виконану газом роботу, якщо на початку процесу газ займав об'єм V_1 , а в кінці V_2 . Вважати, що $p_1 > p_2$.

Відповідь: $A = p_2V_2 - p_1V_1$.

1.23. (Р). Знайти вираз для елементарної роботи δA_M намагнічення одиниці об'єму магнетика, який знаходиться в однорідному магнітному полі \vec{H} .

Розв'язання

Розглянемо однорідний магнетик поміщений в магнітне поле напруженістю \vec{H} .

Як відомо, магнітне поле, на відміну від електричного, не виконує роботи над зарядами, що рухаються в цьому полі. Тому для обчислення зміни енергії магнетика при внесенні його в магнітне поле слід враховувати електричне поле, яке індукується при зміні магнітного поля.

Нехай заряд розподілений з густиною ρ . Тоді сила, яка діє збоку електричного поля напруженістю \vec{E} на елемент магнетика dV дорівнює

$$\vec{F} = \rho dV \vec{E}.$$

$$\delta A = -dt \int \rho \vec{v} \vec{E} dV = dt \int \vec{j} \vec{E} dV.$$

Скористаємося рівнянням Максвелла

$$\text{rot} \vec{\mathcal{H}} = \frac{4\pi}{c} \vec{j}.$$

Маємо

$$\delta A = dt \frac{c}{4\pi} \int \vec{E} \text{rot} \vec{\mathcal{H}} dV.$$

Скористаємося векторною тотожністю

$$\text{div} [\vec{A} \times \vec{B}] = \vec{B} \text{rot} \vec{A} - \vec{A} \text{rot} \vec{B}.$$

Одержимо

$$\delta A = -dt \frac{c}{4\pi} \int \text{div} [\vec{E} \times \vec{\mathcal{H}}] dV + dt \frac{c}{4\pi} \int \vec{\mathcal{H}} \text{rot} \vec{E} dV.$$

Перший інтеграл перетворюємо за теоремою Остроградського — Гаусса

$$\int_{V_S} \text{div} \vec{a} dV = \oint_{S_V} \vec{a} d\vec{S}$$

в поверхневий. Оберемо поверхню інтегрування S_V на нескінченності, де відсутні поля, тоді цей інтеграл дорівнюватиме нулю.

Таким чином, маємо

$$\delta A = dt \frac{c}{4\pi} \int \vec{\mathcal{H}} \text{rot} \vec{E} dV.$$

Використаємо ще одне рівняння Максвелла

$$\text{rot} \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}.$$

Одержимо

$$\delta A = -dt \frac{1}{4\pi} \int \vec{\mathcal{H}} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} dV.$$

Враховуючи, що $\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} dt = d\vec{B}$, одержимо

$$\delta A = -\frac{1}{4\pi} \int \vec{\mathcal{H}} d\vec{B} dV.$$

Вектор індукції магнітного поля пов'язаний з напруженістю зовнішнього поля співвідношенням

$$\vec{B} = \vec{\mathcal{H}} + 4\pi \vec{M},$$

де \vec{M} — намагніченість магнетика (магнітний момент одиниці об'єму магнетика).

Маємо

$$\delta A = - \int \frac{\vec{\mathcal{H}} d\vec{\mathcal{H}}}{4\pi} dV - \int \vec{\mathcal{H}} d\vec{M} dV.$$

Перший доданок описує роботу при зміні магнітного поля у вакуумі. Другий доданок описує роботу намагнічення.

$$\delta A_M = -\mathcal{H}dM.$$

Зауважимо, що запропоноване вище виведення елементарної роботи намагнічення магнетика не може бути застосоване до феромагнетика, в якого потенціальна енергія в зовнішньому полі не зводиться до сили Лоренца.

1.24. Знайти вираз для елементарної роботи δA_P поляризації одиниці об'єму діелектрика, що знаходиться в однорідному електричному полі $\vec{\mathcal{E}}$.

Відповідь: $\delta A_P = -\vec{\mathcal{E}}d\vec{P}$, де \vec{P} — поляризація діелектрика.

1.25. Гумовий джгут розтягується під дією сили f . Чому дорівнює елементарна робота розтягу джгута δA_f ?

Відповідь: $\delta A_f = -fdl$, де l — довжина джгута.

1.26. Показати, що елементарна робота не є повним диференціалом.

Розділ 2

Рівняння стану. Перший принцип термодинаміки

Стан термодинамічної рівноваги макроскопічної системи задається макроскопічними величинами — температурою T та одним або кількома зовнішніми параметрами x_i (наприклад, об'ємом, напруженістю магнітного чи електричного поля, деформацією тощо). Кожному зовнішньому параметру x_i відповідає узагальнена сила Y_i (наприклад, об'єму V відповідає тиск p , напруженості електричного поля \vec{E} — поляризація \vec{P}).

Функціональна залежність узагальненої сили і макроскопічних величин задається *термічним рівнянням стану*:

$$Y_i = Y_i(T, x_1, \dots, x_n).$$

Термічне рівняння стану для простої термодинамічної системи має вигляд:

$$p = p(T, V).$$

Одним з найпростіших є *термічне рівняння стану ідеального газу*, яке досить точно описує розріджені гази:

$$p = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} = \nu \frac{RT}{V}.$$

Найпростіше термічне рівняння стану, яке враховує відхилення газу від ідеальності — *рівняння Ван дер Ваальса*:

$$p = \nu \frac{RT}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2}.$$

Термічне рівняння стану фотонного газу (рівноважного випромінювання):

$$p = \frac{1}{3} \sigma T^4, \quad \sigma = \text{const.}$$

створений сумішшю газів дорівнює сумі парціальних тисків компонент

$$p = \sum_i p_i,$$

тут $p_i = \frac{m_i}{\mu_i} \frac{RT}{V}$ — парціальний тиск i -го компонента.

Перший принцип термодинаміки. Тепло поглинуте системою, дорівнює сумі виконаної нею роботи і приросту внутрішньої енергії:

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

Елементарна робота системи:

$$\delta A = \sum_i Y_i dx_i.$$

Теплоємність:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}.$$

Залежність внутрішньої енергії від параметрів стану визначається **калоричним рівнянням стану**:

$$U = U(T, x_1, \dots, x_n).$$

Для простої термодинамічної системи калоричне рівняння стану має вигляд:

$$U = U(T, V).$$

Калоричне рівняння стану одного моля ідеального газу має вигляд:

$$U = U(T) = C_V T$$

Зв'язок між термічним і калоричним рівняннями стану для простої термодинамічної системи дається співвідношенням:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p.$$

2.1. Ідеальний газ при тискові 1 Па і при температурі 20°C займає об'єм 164 м³. Який об'єм тієї ж маси газу за нормальних умов?

Відповідь: $V = 1,5 \cdot 10^{-3}$ м³.

і тискові 173,5 кПа займає об'єм 4 л. З'ясувати, із скількох атомів складаються молекули кисню.

Відповідь: Із двох.

2.3. Посудина об'ємом 0,01 м³ розділена навпіл напівпроникною перегородкою. В одну половину посудини вводиться 2 г водню і 4 г гелію. Через перегородку може дифундувати лише водень. Визначити тиски, які встановляться в обох половинах посудини, якщо температура в посудині дорівнює 100°C. Гази вважати ідеальними.

Відповідь: $p_{H_2} = 320$ кПа, $p_{H_2+He} = 960$ кПа.

2.4. Циліндрична посудина розділена поршнем, який може рухатися без тертя. В одну частину вводиться кисень, в іншу – гелій такої ж маси, як кисень. Визначити рівноважне положення поршня, якщо довжина посудини 85 см.

Відповідь: Довжина комірки, яку займає кисень, дорівнює 5 см.

2.5. Показати, що якщо термічне рівняння стану має вигляд $p = p(T, V)$, то виконується співвідношення:

$$p\alpha_p = k\alpha_V,$$

де $\alpha_p = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ – тепловий коефіцієнт тиску при постійному об'ємі, $\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ – коефіцієнт теплового розширення при постійному тиску, $k = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$ – ізотермічний об'ємний модуль пружності.

2.6. Один кіломоляр кисню знаходиться при температурі 300 К і тиску 10 МПа. Визначити об'єм, який займає кисень, вважаючи, що він описується рівнянням стану: а) ідеального газу; б) Ван дер Ваальса. Постійні в рівнянні Ван дер Ваальса для кисню дорівнюють: $a = 1,35 \cdot 10^5$ Па·м⁶/кмоль², $b = 3 \cdot 10^{-2}$ м³/кмоль.

Відповідь: а) $V = 0,249$ м³; б) $V = 0,232$ м³.

2.7. Термічне рівняння стану можна записати у формі

$$pV = RT \left(1 + \frac{A}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} + \dots \right),$$

шим, другим, третім і т.д. віріальними коефіцієнтами. Знайти перший і другий віріальні коефіцієнти для газу Ван дер Ваальса. Визначити температуру Бойля (температуру, при якій обертається на нуль перший віріальний коефіцієнт).

Відповідь: $A = b - \frac{a}{RT}$, $B = b^2$. $T_B = \frac{a}{Rb}$.

2.8. (P). Обчислити роботу, яку виконує ν молей ідеального газу при розширенні від об'єму V_1 до об'єму V_2 в двох випадках: а) розширення ізотермічне; б) розширення ізобарне.

Розв'язання

Елементарна робота, яку виконує газ

$$\delta A = pdV.$$

При розширенні від об'єму V_1 до об'єму V_2 робота газу дорівнює

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \delta A = \int_{V_1}^{V_2} pdV.$$

Значення одержаного інтеграла залежить від типу процесу і рівняння стану газу.

а). Розглянемо спершу ізотермічне розширення ідеального газу ($T = const$, $pV = \nu RT$). В цьому випадку, маємо

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \nu RT \frac{dV}{V} = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

б). У випадку ізобарного розширення ідеального газу ($p = const$, $pV = \nu RT$), маємо

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1).$$

2.9. Обчислити роботу, яку виконує моль газу Ван дер Ваальса при розширенні від об'єму V_1 до об'єму V_2 в двох випадках: а) розширення ізотермічне; б) розширення ізобарне.

Відповідь: а) $A = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$; б) $A = p(V_2 - V_1)$.

2.10. Ідеальний газ, який займає об'єм $V = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ і знаходиться під тиском $p = 200 \text{ кПа}$ та температурі $T = 290 \text{ К}$, нагрівається при постійному об'ємі, а потім ізобарично розширюється. Робота розширення дорівнює 200 Дж . На скільки градусів нагрівся газ при ізобаричному розширенні?

2.11. Один моль кисню, що знаходився при температурі 27°C , при ізотермічному розширенні поглинув 1728 Дж тепла. Визначити, в скільки разів збільшився об'єм газу.

Відповідь: В два рази.

2.12. 3 л повітря при тискові 100 кПа ізотермічно стискають до об'єму $0,5$ л. Визначити кількість тепла, яке виділяється при такому стисненні. Повітря вважати ідеальним газом.

Відповідь: $Q \approx 0,54$ кДж.

2.13. Деяка маса азоту (N_2) переводиться зі стану 1 ($p_1 = 10^5$ Па, $V_1 = 5$ л) в стан 2 ($p_2 = 3 \cdot 10^5$ Па, $V_2 = 2$ л). Перехід зі стану 1 в стан 2 здійснювався в два етапи: спочатку по ізобарі, потім по ізохорі. З'ясувати, такий перехід супроводжувався поглинанням чи виділенням тепла? Розрахувати поглинуте або виділене в процесі тепло.

Відповідь: $Q = -0,656$ кДж (тепло виділяється).

2.14. Яку частку кількості тепла, що надається одному моллю ідеального газу при ізобарному розширенні, становить виконана ним робота?

Відповідь: $\frac{A}{Q} = 1 - \frac{1}{\gamma}$, де $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ - показник адіабати.

2.15. Визначити, яку кількість тепла потрібно надати одному моллю газу Ван дер Ваальса, щоб він розширився при постійному тискові від об'єму V_1 до об'єму V_2 . Калоричне рівняння стану газу Ван дер Ваальса має вигляд: $U(T, V) = C_v T - \frac{a}{V} + U_0$.

Відповідь: $Q = \frac{C_v}{R} \left[\left(p + \frac{a}{V_2^2} \right) (V_2 - b) - \left(p + \frac{a}{V_1^2} \right) (V_1 - b) \right] + p(V_2 - V_1) - a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$.

2.16. При адіабатному стисненні одного кіломоля ідеального двоатомного газу була виконана робота 146 кДж. На скільки змінилася температура газу при стисненні?

Відповідь: $\Delta T \approx 7$ К.

2.17. З балона, який містить водень при тискові 10 атм і температурі 18°C , випустили половину газу. Вважаючи цей процес адіабатичним, визначити кінцеву температуру і тиск.

2.18. (P). Виходячи з першого принципу термодинаміки, отримати загальний вираз $C_p - C_V$ для довільного газу.

Розв'язання

Запишемо перший принцип термодинаміки:

$$\delta Q = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV. \quad (2.1)$$

За означенням теплоємність:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}.$$

Використовуючи (1.1), одержуємо:

$$\begin{aligned} C_p &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \\ C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \end{aligned}$$

Звідси знаходимо, що

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

2.19. Знайти різницю $C_p - C_V$ для одного моля: а) ідеального газу; б) газу Ван дер Ваальса.

Відповідь: а) $C_p - C_V = R$; б) $C_p - C_V = \frac{R}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}}$.

2.20. (P). Виходячи з першого принципу термодинаміки, отримати диференціальне рівняння адіабати в змінних T, V для довільного газу.

Розв'язання

Запишемо перший принцип термодинаміки:

$$\delta Q = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV. \quad (2.1)$$

В адіабатному процесі $\delta Q = 0$. Тоді (2.1) набуде вигляду:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV = 0. \quad (2.2)$$

Скористаємося виразами (див. розв'язок задачі 2.22):

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

$$C_V dT + \frac{C_p - C_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} dV = 0.$$

Запроваджуючи позначення $\frac{C_p}{C_V} = \gamma$, одержуємо диференціальне рівняння адіабати у вигляді:

$$dT + \frac{\gamma - 1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} dV = 0.$$

2.21. Отримати рівняння адіабати ідеального газу в змінних T , V .

Відповідь: $TV^{\gamma-1} = const.$

2.22. Отримати рівняння адіабати газу Ван дер Ваальса в змінних T , V .

Відповідь: $T(V - b)^{R/C_V} = const.$

2.23. Отримати рівняння адіабати ідеального парамагнетика, для якого виконується закон Кюрі $\chi = \frac{c}{T}$, ($M = \chi H$, $c = const$), а внутрішня енергія не залежить від намагніченості M .

Відповідь: $HM^{-\gamma} = const$, $\gamma = \frac{C_H}{C_M}$.

2.24. При адіабатному стисненні об'єм деякого ідеального газу зменшився в 10 разів, а тиск збільшився в 21,4 разів. Визначити γ .

Відповідь: $\gamma = 1,33$.

2.25. Головною причиною зниження температури атмосфери з висотою є адіабатне розширення потоків повітря. Розглядаючи атмосферу як ідеальний газ, визначити зміну температури з висотою.

Відповідь: $\frac{dT}{dh} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{\mu g}{R} \approx -10 \frac{\text{град}}{\text{км}}$.

2.26. Вертикальний стовп ідеального газу знаходиться в гравітаційному полі Землі. Визначити теплоємність газу, якщо стовп нескінченний.

Відповідь: $C = Mc_p$, де M — маса усього газу в стовпі.

2.27. Визначити теплоємність ідеального газу в процесі $pV^2 = const$.

Відповідь: $C = 2C_V - C_p$.

const.

Відповідь: $C = 2C_p - C_V$.

2.29. Показати, що між коефіцієнтами адіабатичної $\kappa_{ад} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{ад}$ та ізотермічної $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ стискуваностей існує зв'язок: $\kappa_{ад} = \frac{1}{\gamma} \kappa_T$.

2.30. Виразити швидкість поширення звуку в рідині або газі через ізотермічну стискуваність κ_T і показник адіабати γ .

Відповідь: $v_s = \sqrt{\frac{\gamma}{\mu} \cdot \frac{V}{\kappa_T}}$.

2.31. (P). Показати, що швидкість звуку в ідеальному газі пропорційна \sqrt{T} .

Розв'язання

Використовуючи результат попередньої задачі, запишемо швидкість поширення звуку в газі у вигляді:

$$v_s = \sqrt{\frac{\gamma}{\mu} \cdot \frac{V}{\kappa_T}}$$

Обчислимо ізотермічну стискуваність ідеального газу ($pV = RT$):

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{V} \cdot \frac{RT}{p^2} = \frac{V}{RT}$$

Таким чином, швидкість поширення звуку в ідеальному газі:

$$v_s = \sqrt{\frac{\gamma RT}{\mu}} \sim \sqrt{T}$$

2.32. Визначити швидкість звуку в газі Ван дер Ваальса.

Відповідь: $v_s \approx \frac{V}{V-b} \sqrt{\frac{\gamma RT}{\mu}}$.

2.33. Виходячи з першого принципу термодинаміки, отримати диференціальне рівняння політропи в змінних T , V для довільного газу.

Відповідь: $\frac{C - C_V}{C_p - C_V} \frac{dT}{T} - \frac{dV}{V} = 0$.

2.34. Отримати рівняння політропи ідеального газу в змінних T , V .

Відповідь: $TV^{n-1} = const$.

при політропному розширенні з показником n від об'єму V_1 до об'єму V_2 .

Розв'язання

Робота газу при розширенні від об'єму V_1 до об'єму V_2 дорівнює:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

Для обчислення інтеграла скористаємося рівнянням політропи: $pV^n = \text{const} = p_1 V_1^n$.

Маємо:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1 V_1^n}{V^n} dV = p_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = \frac{p_1 V_1^n}{n-1} \left(\frac{1}{V_1^{n-1}} - \frac{1}{V_2^{n-1}} \right).$$

2.36. Яку кількість тепла отримує моль ідеального газу в процесі політропного розширення від об'єму V_1 до об'єму V_2 , якщо початковий тиск газу p_1 , а показник політропи n ?

Відповідь: $Q = \frac{\gamma - n}{\gamma - 1} \cdot \frac{p_1 V_1^n}{n - 1} \left(\frac{1}{V_1^{n-1}} - \frac{1}{V_2^{n-1}} \right).$

2.37. Для ідеального газу знайти рівняння процесу, в якому теплоємність $C = \alpha T$ ($\alpha = \text{const}$).

Відповідь: $TV^{\gamma-1} e^{-\alpha T/C_V} = \text{const}.$

2.38. В процесі політропного стиснення двоатомний ідеальний газ віддає 6 ккал тепла. Знайти зміну внутрішньої енергії і виконану над газом роботу, якщо об'єм газу зменшився в 5 разів, а тиск збільшився в 4 рази.

Відповідь: $\Delta U = -6,54$ кДж, $A = -18,6$ кДж.

2.39. Стиснення ідеального газу відбувається по політропі з показником $n = 0,9$. Як при цьому буде змінюватись внутрішня енергія?

Відповідь: $\Delta U < 0.$

2.40. В процесі політропного стиснення над ідеальним газом була виконана робота 196 кДж і відведено 60 ккал тепла. Визначити показник політропи, якщо $\gamma = 1,4$.

Відповідь: $n = 0,9.$

Другий принцип термодинаміки. Ентропія

Другий принцип термодинаміки визначає напрямок протікання термодинамічних процесів.

Формулювання другого принципу термодинаміки:

- (*Клаузіус*) Неможливий процес, єдиним кінцевим результатом якого був би самовільний перехід тепла від одного тіла до другого з вищою температурою.
- (*Томсон*) Неможливий циклічний процес, єдиним результатом якого було б виробництво позитивної роботи за рахунок тепла, взятого з якогось резервуара.
- (*Каратеодорі*) В околі будь-якого стану існують стани, яких не можна досягти з вихідного квазістатичним адіабатним процесом.

Коефіцієнт корисної дії теплової машини

$$\eta = \frac{A}{Q_1},$$

де A – робота, виконана робочим тілом за цикл, Q_1 – кількість тепла, отриманого робочим тілом за цикл.

Для **циклу Карно**, який складається із двох ізотерм і двох адіабат (див. Рис. 3.1), коефіцієнт корисної дії дорівнює

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}.$$

Тут Q_2 – кількість тепла, що віддає робоче тіло холодильнику.

Лема Карно. Коефіцієнт корисної дії теплової машини, яка використовує ідеальний газ як робоче тіло, і працює за циклом Карно, дорівнює

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

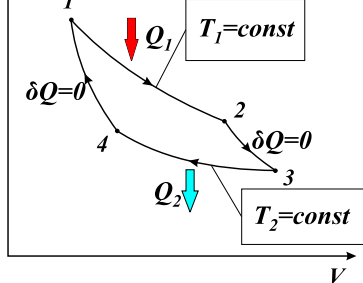


Рис. 3.1. Цикл Карно.

де T_1 – температура нагрівача, T_2 – температура холодильника.

Теорема Карно. Коефіцієнт корисної дії необоротної машини Карно не перевищує коефіцієнта корисної дії оборотної машини Карно, яка використовує ті ж термостати для одержання і віддачі тепла. Як наслідок, коефіцієнти корисної дії всіх оборотних машин Карно однакові, тобто залежать лише від емпіричних температур нагрівача та холодильника і не залежать від роду робочої речовини.

Якщо цикл Карно (див. Рис. 3.1) провести в зворотному напрямку ($1 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$), то отримаємо *холодильну машину*. В такій машині, за рахунок зовнішньої роботи A , кількість тепла Q_2 відбирається від резервуара з нижчою температурою (холодильника) і віддається кількість тепла Q_1 резервуару з вищою температурою (нагрівачеві).

Ефективність холодильної машини визначається співвідношенням

$$\eta^* = \frac{Q_2}{A}.$$

Ефективність холодильної машини, яка працює за зворотнім циклом Карно

$$\eta^* = \frac{T_2}{T_1 - T_2}.$$

Нерівність Клаузіуса. Для довільного процесу сума зведених теплот не перевищує нуля:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0.$$

Рівність має місце для оборотного процесу.

циклічного процесу, впливає висновок існування функції стану — *ентропії*:

$$S(A) = \int_{A_0}^A \frac{\delta Q}{T},$$

де A_0 — фіксований стан, а A — стан, в якому визначаємо ентропію.

Диференціал ентропії:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

Принцип зростання ентропії. В адіабатично замкненій системі ентропія не може зменшуватися, а може зростати або залишатися незмінною:

$$\Delta S \geq 0.$$

Основна термодинамічна тотожність. Об'єднаний перший та другий принципи термодинаміки:

$$TdS = dU + \sum_i Y_i dx_i.$$

Для газів основна термодинамічна тотожність має вигляд:

$$TdS = dU + pdV.$$

Для магнетиків основна термодинамічна тотожність має вигляд:

$$TdS = dU - \vec{H}d\vec{M}.$$

3.1. (Р). Довести еквівалентність формулювань другого принципу термодинаміки Клаузіуса та Томсона.

Розв'язання

Два твердження еквівалентні (рівнозначні), якщо вони знаходяться один щодо одного як у достатньому, так і в необхідному зв'язку. Зауважимо, що коли твердження A та B пов'язані так, що з A завжди випливає B , то це означає, що якщо має місце \overline{B} (не B), то обов'язково маємо \overline{A} (не A).

Почнімо з припущення, що твердження Клаузіуса є неправильним (тобто має місце $\overline{\text{Кл.}}$) і отримаємо порушення принципу Томсона ($\overline{\text{Т}}$) (див. Рис. 3.2а).

Отже, ми припускаємо, що певна кількість тепла Q перейшла від резервуара R_2 з температурою T_2 до резервуара R_1 з температурою T_1 , при цьому $T_2 < T_1$. Здійснимо поряд з цим процесом цикл Карно. Нехай Q_1 — тепло, що береться від

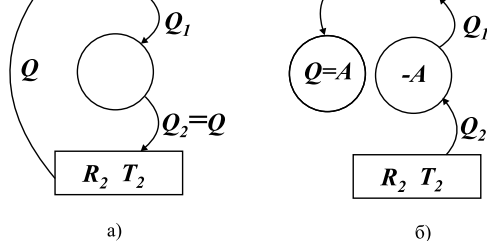


Рис. 3.2.

нагрівача, а Q_2 – тепло, віддане холодильнику. Робота в циклі Карно $A = Q_1 - Q_2$. Зорганізуємо цикл Карно так, щоб $Q_2 = Q$. Таким чином, ми одержуємо позитивну роботу за рахунок теплоти від резервуара R_1 за відсутності змін у робочому тілі та навколишніх тілах. Тим самим, одержуємо \overline{T} . Отже, ми довели зв'язок $T \rightarrow \text{Кл}$.

Припустімо тепер, що має місце \overline{T} . Тобто ми вважаємо, що в циклічному процесі одержано роботу $A > 0$ за рахунок тепла Q , взятого з резервуара R_1 , тобто $A = Q$ (див. Рис. 3.2б). Використаємо цю роботу для виконання циклу Карно в холодильному режимі. При цьому передамо тепло Q_1 до R_1 та віднімемо Q_2 від R_2 . Об'єднаний результат обох процесів полягає в тому, що від R_1 до R_2 передано тепло Q_2 , при цьому $T_2 < T_1$. Справді, R_1 отримує тепло $Q_1 - Q = Q_1 - A = Q_1 - (Q_1 - Q_2) = Q_2$. Отже, ми отримали $\overline{\text{Кл}}$. Звідси слідує, що $\text{Кл} \rightarrow T$.

Таким чином, принципи Клаузіуса і Томсона еквівалентні ($\text{Кл} \leftrightarrow T$).

3.2. Довести еквівалентність формулювань другого принципу термодинаміки Томсона та Каратеодорі.

3.3. Чи можливий процес в якому все тепло, взяте від резервуара, перетворюється в роботу?

3.4. Деяка система здійснює оборотний ізотермічний циклічний процес. Довести, що кількість тепла, поглинута системою, та виконана нею робота в такому процесі дорівнюють нулю. При доведенні використати: а) принцип Томсона; б) нерівність Клаузіуса.

3.5. Використовуючи принцип Томсона, довести, що процес змішування двох різних ідеальних газів шляхом дифузії є незворотнім.

3.6. (P). Виходячи з основної термодинамічної тотожності, дове-

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p.$$

Розв'язання

Будемо виходити з основної термодинамічної тотожності:

$$TdS = dU + pdV. \quad (3.1)$$

Розглядаючи ентропію і внутрішню енергію як функції температури і об'єму, перешлемо (3.1) у вигляді:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right\} dV \right].$$

Звідси випливає, що

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right\}.$$

Обчислимо мішані похідні

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}\right) &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}\right), \\ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}\right) &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right) + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \frac{1}{T^2} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right\}. \end{aligned}$$

З рівності мішаних похідних одержуємо

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p.$$

3.7. Довести, що внутрішня енергія U газу з термічним рівнянням стану $p = Tf(V)$ не залежить від об'єму.

3.8. Довести, що теплоємність C_V газу з термічним рівнянням стану $p = Tf(V)$ не залежить від об'єму.

3.9. Внутрішня енергія одиниці об'єму речовини u залежить лише від температури. Її термічне рівняння стану має вигляд $p = \frac{1}{3} \frac{U(T)}{V} \equiv \frac{1}{3} u(T)$. Визначити залежність густини внутрішньої енергії речовини від температури.

Відповідь: $u(T) = \text{const} \cdot T^4$.

3.10. (P). Показати, що у парамагнетика, який підлягає закону Кюрі $\chi = \frac{c}{T}$ (χ — магнітна сприйнятливність, c — стала Кюрі), внутрішня енергія не залежить від напруженості магнітного поля.

Розв'язання

$$TdS = dU - HdM.$$

Звідси знаходимо

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = -T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M + H. \quad (3.1)$$

Оскільки $M = \chi H = \frac{cH}{T}$, то $H = \frac{M}{c}T$. Таким чином, одержуємо

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M = \left(\frac{\partial\left(\frac{M}{c}T\right)}{\partial T}\right)_M = \frac{M}{c} = \frac{H}{T}.$$

Підставляючи отриманий результат в (3.1), одержуємо $\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = 0$, або $\left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_T = 0$.

3.11. Магнітна сприйнятливість парамагнетика підлягає закону Кюрі $\chi = \frac{c}{T}$ (c — стала Кюрі), а його внутрішня енергія визначається співвідношенням $U = aT^4$ (a — позитивна константа). Визначити: а) теплоту намагнічення, коли поле зростає від 0 до H_1 , а температура зберігає сталі значення T_1 ; б) зміну температури при адіабатичному зменшенні поля від H_1 до 0 (адіабатичне розмагнічення).

Відповідь: а) $Q = -\frac{cH_1^2}{2T_1}$; б) $\Delta T = \sqrt[3]{T_1^3 - \frac{3cH_1^2}{8aT_1^2}} - T_1$.

3.12. Визначити зміну температури dT газу при його вільному розширенні у вакуум від об'єму V до $V + dV$ (метод охолодження Гей-Люссака). Розглянути випадки: а) ідеального газу; б) газу Ван дер Ваальса.

Відповідь: $dT = \frac{1}{C_V} \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] dV$, а) $dT = 0$; б) $dT = -\frac{a}{C_V} \frac{dV}{V^2}$.

3.13. Коефіцієнт об'ємного розширення води при температурі $t = 4^\circ C$ змінює знак і в інтервалі температур від $0^\circ C$ до $4^\circ C$ є від'ємний. Показати, що вода в даному температурному інтервалі при адіабатичному стисненні охолоджується.

3.14. (P). Визначити роботу, яку виконує один моль ідеального газу в циклі, що складається з двох ізохор та двох ізобар: $(p_1, V_1) \rightarrow (p_1, V_2) \rightarrow (p_2, V_2) \rightarrow (p_2, V_1) \rightarrow (p_1, V_1)$. Яка кількість тепла поглинається робочим тілом за цикл?

Розв'язання

цей дорівнює нулю. Тоді з першого принципу термодинаміки слідує, що робота виконана газом дорівнює кількості тепла, поглинутого ним. Обчислимо сумарну роботу за цикл:

$$A = A_{1 \rightarrow 2} + A_{2 \rightarrow 3} + A_{3 \rightarrow 4} + A_{4 \rightarrow 1}.$$

Оскільки на ланках $2 \rightarrow 3$ та $4 \rightarrow 1$ об'єм не змінюється, то $A_{2 \rightarrow 3} = A_{4 \rightarrow 1} = 0$. На ланках $1 \rightarrow 2$ та $3 \rightarrow 4$ незмінним є тиск, тому $A_{1 \rightarrow 2} = p_1(V_2 - V_1)$, $A_{3 \rightarrow 4} = p_2(V_1 - V_2)$.

Таким чином, одержуємо:

$$A = p_1(V_2 - V_1) + p_2(V_1 - V_2) = (p_1 - p_2)(V_2 - V_1), \quad Q = A.$$

Цей результат можна легко отримати, знайшовши площу фігури, обмеженої кривою, що зображає циклічний процес на діаграмі $p - V$. Справді, заданий в умові цикл на діаграмі $p - V$ зображується прямокутником зі сторонами $p_1 - p_2$ та $V_2 - V_1$ (див. Рис. 3.3). Робота за цикл дорівнює площі цього прямокутника, тобто $A = (p_1 - p_2)(V_2 - V_1)$.

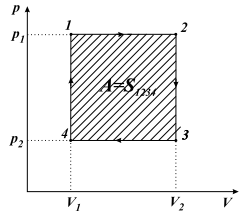


Рис. 3.3. Цикл з двох ізохор і двох ізобар.

3.15. Визначити роботу, яку виконує один моль ідеального газу в циклі, що складається з двох ізоTERM і двох ізобар: $(p_1, T_1) \rightarrow (p_1, T_2) \rightarrow (p_2, T_2) \rightarrow (p_2, T_1) \rightarrow (p_1, T_1)$. Яка кількість тепла поглинається робочим тілом за цикл?

Відповідь: $A = R(T_2 - T_1) \ln \frac{p_1}{p_2}$, $Q = A$.

3.16. Визначити роботу, яку виконує один моль ідеального газу в циклі, що складається з двох ізохор і двох адіабат: $(V_1, T_1) \rightarrow (V_1, T_2) \rightarrow (V_2, T_3) \rightarrow (V_2, T_4) \rightarrow (V_1, T_1)$. Яка кількість тепла поглинається робочим тілом за цикл? Відповідь виразити через об'єми V_1, V_2 та температури T_1, T_3 .

Відповідь: $A = C_V \left[T_3 \left(\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} - 1 \right) + T_1 \left(\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} - 1 \right) \right]$,
 $Q = A$.

3.17. (P). Показати, що коефіцієнт корисної дії теплової машини, яка використовує ідеальний газ як робоче тіло і працює за циклом Карно, дорівнює $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$.

Розв'язання

За означенням, коефіцієнтом корисної дії називається величина, яка дорівнює відношенню виконаної робочим тілом роботи A до кількості тепла, взятого від нагрівача Q_1 :

$$\eta = \frac{A}{Q_1}. \quad (3.1)$$

$$A = Q_1 - Q_2,$$

де Q_2 — кількість тепла віддана робочим тілом холодильнику. Таким чином, для циклу Карно формула (3.1) набуває вигляду:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (3.2)$$

Знайдемо відношення теплот Q_1 та Q_2 . За умовою задачі, робочим тілом є ідеальний газ. Оскільки внутрішня енергія ідеального газу не залежить від об'єму, а лише від температури, то тепло Q_1 , яке передається робочому тілу в ізотермічному процесі, повністю перетворюється в роботу. Аналогічно для тепла Q_2 . Тому, маємо співвідношення:

$$\begin{aligned} Q_1 = A_1 &= RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \\ Q_2 = A_2 &= RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

З врахуванням (3.3), формула (3.2) набуває вигляду:

$$\eta = 1 - \frac{T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}. \quad (3.4)$$

Неважко переконатися, що логарифми скорочуються. Справді, згідно з рівнянням адіабати в змінних $T - V$, маємо співвідношення:

$$\begin{aligned} T_1 V_2^{\gamma-1} &= T_2 V_3^{\gamma-1}, \\ T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_4^{\gamma-1}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Звідси випливає, що $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$. Таким чином, одержуємо:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

3.18. Показати, що коефіцієнт корисної дії теплової машини, яка використовує газ Ван дер Ваальса як робоче тіло і працює за циклом Карно, дорівнює $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$.

3.19. Показати, що коефіцієнт корисної дії теплової машини, яка використовує рівноважний фотонний газ (теплове рівноважне випромінювання) як робоче тіло і працює за циклом Карно, дорівнює $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$.

3.20. Теплова машина працює за циклом Карно. Визначити коефіцієнт корисної дії машини, якщо відомо, що за один цикл була виконана робота 4,9 кДж і холодильнику було передано 5,4 ккал тепла.

3.21. Теплова машина, яка працює за циклом Карно, виконує за цикл роботу 80 кДж. Температури нагрівача і холодильника відповідно рівні 100°C і 0°C . Визначити: а) кількість тепла, яке бере робоче тіло від нагрівача за цикл; б) кількість тепла, яке віддає робоче тіло холодильнику за цикл; в) коефіцієнт корисної дії теплової машини.

Відповідь: а) $Q_1 \approx 300$ кДж; б) $Q_2 \approx 220$ кДж; в) $\eta \approx 26,8\%$.

3.22. Холодильна машина, яка працює за оберненим циклом Карно, передає тепло від холодильника з водою при температурі 0°C кип'ятильнику при температурі 100°C . Яку кількість води потрібно заморозити в холодильнику, щоб перетворити в пару 3 кг води в кип'ятильнику? Питома теплота плавлення льоду $3,4 \cdot 10^5$ Дж/кг. Питома теплота пароутворення води $2,3 \cdot 10^6$ Дж/кг.

Відповідь: 14,8 кг.

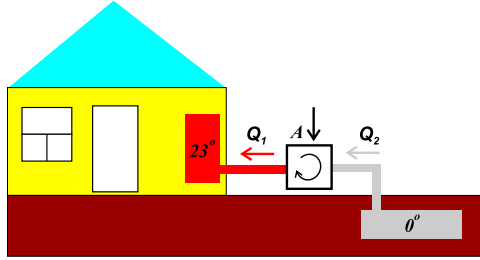


Рис. 3.4. Ілюстрація принципу роботи теплового насоса.

3.23. Надзвичайно ефективним пристроєм, з точки зору економії енергоресурсів, є тепловий насос. Схематично, тепловий насос зображений на Рис. 3.4. Його принцип дії аналогічний до принципу дії холодильника, тільки тепло відбирається від навколишнього середовища (наприклад, землі чи басейна з водою) з температурою T_2 і передається кімнаті з температурою T_1 ($T_2 < T_1$). При цьому компресор за рахунок електроенергії виконує роботу A . Кількісною характеристикою теплового насоса є його ефективність COP (coefficient of performance)

$$\text{COP} = \frac{\text{що ми отримуємо}}{\text{що ми платимо}} = \frac{Q_1}{A}.$$

$$\text{COP} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}.$$

Обчислити ефективність теплового насоса, якщо $t_1 = 23^\circ\text{C}$, $t_2 = 0^\circ\text{C}$.

Відповідь: $\text{COP}=12,8$. Це означає, що при використанні теплового насоса за даних умов, ми отримуємо в 12,8 разів більше тепла, ніж від звичайного електрообігрівача, що споживає таку ж кількість електроенергії як і компресор теплового насоса.

3.24. Визначити коефіцієнт корисної дії теплової машини, яка використовує ідеальний газ як робоче тіло і працює за циклом Стірлінга, який складається з двох ізохор і двох ізотерм. Порівняйте відповідь з коефіцієнтом корисної дії машини Карно, яка працює з тими ж температурами.

Відповідь: $\eta_{St} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + C_V \frac{T_1 - T_2}{R \ln \frac{V_1}{V_2}}}$, $\eta_{St} < \eta_K$.

3.25. Цикл двигуна Дизеля складається з наступних процесів: 1) всмоктування в циліндр повітря при тискові p_1 ; 2) адіабатичне стискування повітря до тиску p_2 і вприк пального; 3) згоряння палива з розширенням при постійному тискові; 4) адіабатне розширення продуктів горіння; 5) ізохорний відвід тепла від циліндра — вихлоп (див. Рис. 3.5). Визначити коефіцієнт корисної дії двигуна Дизеля.

Відповідь: $\eta_{Diesel} = 1 - \frac{\rho^\gamma - 1}{\gamma \varepsilon^{\gamma-1} (\rho - 1)}$, де $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}$, $\rho = \frac{V_3}{V_2}$.

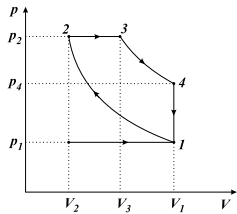


Рис. 3.5. Цикл Дизеля.

818,1 К, $V_4 = V_1$; $\eta \approx 56,7\%$.

3.26. В циклі Дизеля визначити параметри усіх точок і коефіцієнт корисної дії, якщо відомо, що $t_1 = 37^\circ\text{C}$, $p_1 = 101,3$ кПа, $V_1 = 1$ м³, $V_2 = V_1/12$, $V_3 = 2V_2$. Робочим тілом є повітря, яке можна вважати ідеальним газом з постійною теплоємністю C_V .

Відповідь: $p_2 = 3,284$ МПа, $T_2 = 837,6$ К, $V_2 = 0,083$ м³; $p_2 = p_3$, $T_3 = 1675,2$ К, $V_2 = 0,166$ м³; $p_4 = 0,267$ МПа, $T_4 =$

хтактного двигуна внутрішнього згоряння, що працює за циклом Отто, який складається з двох адіабат і двох ізохор: $(V_1, T_1) \rightarrow (V_2, T_2) \rightarrow (V_2, T_3) \rightarrow (V_1, T_4) \rightarrow (V_1, T_1)$. Відповідь виразити через величину $\varepsilon = V_1/V_2$ — степінь стискування горючої суміші, яку можна вважати ідеальним газом.

Відповідь: $\eta_{Otto} = 1 - \varepsilon^{1-\gamma}$.

3.28. В циклі Отто визначити параметри усіх точок і коефіцієнт корисної дії, якщо відомо, що $t_1 = 100^\circ\text{C}$, $p_1 = 101,3$ кПа, $V_2 = V_1/6$, $p_3 = 1,6p_2$. Робочим тілом є двоатомний ідеальний газ масою 1 кг з постійною теплоємністю C_V і молярною масою $\mu = 28$ г/моль.

Відповідь: $V_1 = 1,09$ м³; $p_2 = 1,245$ МПа, $T_2 = 764$ К, $V_2 = 0,182$ м³; $p_3 = 1,992$ МПа, $T_3 = 1222$ К, $V_3 = V_2$; $p_4 = 0,162$ МПа, $T_4 = 597$ К, $V_4 = V_1$; $\eta \approx 51,2\%$.

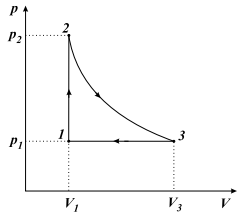


Рис. 3.6. Цикл Ленуара.

3.29. Визначити коефіцієнт корисної дії циклу Ленуара, який складається з ізохорного, адіабатного та ізобарного процесів (див. Рис. 3.6). Відповідь виразити через величину $\delta = p_2/p_1$ — степінь підвищення тиску.

Відповідь:

$$\eta_{Lenuar} = 1 - \frac{\gamma(\delta^{\frac{1}{\gamma}} - 1)}{\delta - 1}.$$

3.30. (P). Термічне та калоричне рівняння стану для одного моля ідеального газу мають вигляд: $p = \frac{RT}{V}$, $U = C_V T$ ($C_V = const$). Виходячи з основної термодинамічної тотожності, отримати вираз для ентропії одного моля ідеального газу.

Розв'язання

Будемо виходити з основної термодинамічної тотожності:

$$TdS = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV.$$

Враховуючи термічне та калоричне рівняння стану, вираз для диференціалу ентропії моля ідеального газу набуває вигляду:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV.$$

Звідси

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S_0, \quad S_0 - const.$$

3.31. Термічне та калоричне рівняння стану рівноважного фотонного газу мають вигляд: $p = \frac{\sigma T^4}{3}$, $U = \sigma T^4 V$. Виходячи з основної термодинамічної тотожності отримати вираз для ентропії рівноважного фотонного газу.

Відповідь: $S = \frac{4}{3}\sigma T^3 V + S_0$.

3.32. Термічне та калоричне рівняння стану одного моля газу Ван дер Ваальса відповідно мають вигляд: $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$, $U = C_V T - \frac{a}{V}$ ($C_V = const$). Виходячи з основної термодинамічної тотожності, отримати вираз для ентропії одного моля газу Ван дер Ваальса.

Відповідь: $S = C_V \ln T + R \ln(V-b) + S_0$.

3.33. Визначити ентропію речовини, для якої справедливі співвідношення:

$$V = V_0[1 + \alpha(T - T_0)], \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 0, \quad C_p = const, \quad V_0, \alpha, T_0 = const.$$

Відповідь: $S = C_p \ln T - \alpha V_0 p + S_0$.

3.34. (P). Обчислити зміну ентропії одного моля ідеального газу при його політропному розширенні ($pV^n = const$) від об'єму V_1 до об'єму V_2 . Розглянути частинні випадки: а) ізотермічне розширення; б) адіабатне розширення; в) ізобарне розширення.

Розв'язання

Ентропія одного моля ідеального газу визначається співвідношенням:

$$S(T, V) = C_V \ln T + R \ln V + S_0, \quad S_0 = const.$$

Перейдемо до змінних $p - V$. Для цього використаємо термічне рівняння стану ідеального газу: $pV = RT$. Одержуємо:

$$S(p, V) = C_V \ln p + C_p \ln V + S_0.$$

Зміна ентропії:

$$\Delta S = S(p_2, V_2) - S(p_1, V_1) = C_V \ln \frac{p_2}{p_1} + C_p \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Для політропного процесу: $p_1 V_1^n = p_2 V_2^n$. Звідси $\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-n}$. Тому зміна ентропії моля ідеального газу в політропному процесі буде дорівнювати

$$\Delta S = (C_p - nC_V) \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

- а) ізотермічне розширення ($n = 1$). $C_p - nC_V = R$. $\Rightarrow (\Delta S)_T = R \ln \frac{V_2}{V_1}$;
 б) адіабатне розширення ($n = \gamma = \frac{C_p}{C_V}$). $C_p - nC_V = 0$. $\Rightarrow (\Delta S)_{ад} = 0$;
 в) ізобарне розширення ($n = 0$). $C_p - nC_V = C_p$. $\Rightarrow (\Delta S)_p = C_p \ln \frac{V_2}{V_1}$.

3.35. Обчислити зміну ентропії одного моля ідеального газу при його нагріванні від температури T_1 до температури T_2 в наступних процесах: а) ізобарному; б) ізохорному. Теплоємності C_p та C_V є постійними.

Відповідь: а) $(\Delta S)_p = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$; б) $(\Delta S)_V = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$.

3.36. (P). Визначити зміну ентропії при змішуванні двох однакових мас ідеального газу, які спочатку знаходились: а) при однаковому тискові p і при різних температурах T_1 та T_2 ; б) при однаковій температурі T і різних тисках p_1 та p_2 .

Розв'язання

Ентропія ν молей ідеального газу, що займає об'єм V при температурі T дорівнює

$$S(T, V) = \nu(C_V \ln T + R \ln \frac{V}{\nu} + S_0), \quad S_0 = \text{const.}$$

З термічного рівняння стану ідеального газу знаходимо, що $\frac{V}{\nu} = \frac{RT}{p}$. Звідси

$$S(T, p) = \nu(C_p \ln T - R \ln p + R \ln R + S_0). \quad (3.1)$$

а) Розглянемо процес змішування порцій газу, які знаходяться при однаковому тискові, але при різних температурах. Використовуючи властивість адитивності ентропії, знаходимо ентропію системи до змішування:

$$\begin{aligned} S_1 = S_1^{(I)} + S_1^{(II)} &= \nu(C_p \ln T_1 - R \ln p + R \ln R + S_0) + \\ &+ \nu(C_p \ln T_2 - R \ln p + R \ln R + S_0) = \\ &= \nu(C_p \ln T_1 T_2 - 2R \ln p + 2R \ln R + 2S_0) = \\ &= 2\nu\left(\frac{1}{2}C_p \ln T_1 T_2 - R \ln p + R \ln R + S_0\right). \end{aligned}$$

Ентропія системи після змішування:

$$S_2 = S_2^{(I+II)} = 2\nu(C_p \ln T - R \ln p + R \ln R + S_0),$$

де $T = \frac{T_1 + T_2}{2}$ — температура суміші.

Зміна ентропії в процесі:

$$\begin{aligned} \Delta S = S_2 - S_1 &= \nu C_p (\ln T^2 - \ln T_1 T_2) = \\ &= \nu C_p \left(\ln \left(\frac{T_1 + T_2}{2} \right)^2 - \ln T_1 T_2 \right) = \nu C_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \geq 0. \end{aligned}$$

температури, але при різних тисках. Використовуючи властивість адитивності ентропії, знаходимо ентропію системи до змішування:

$$\begin{aligned} S_1 = S_1^{(I)} + S_1^{(II)} &= \nu(C_p \ln T - R \ln p_1 + R \ln R + S_0) + \\ &+ \nu(C_p \ln T - R \ln p_2 + R \ln R + S_0) = \\ &= \nu(2C_p \ln T - R \ln p_1 p_2 + 2R \ln R + 2S_0) = \\ &= 2\nu(C_p \ln T - \frac{1}{2}R \ln p_1 p_2 + R \ln R + S_0). \end{aligned}$$

Ентропія системи після змішування:

$$S_2 = S_2^{(I+II)} = 2\nu(C_p \ln T - R \ln p + R \ln R + S_0), \quad \text{де } p = \frac{2p_1 p_2}{p_1 + p_2} - \text{тиск суміші.}$$

Справді, з термічного рівняння стану випливає, що $V_1 = \frac{\nu RT}{p_1}$, $V_2 = \frac{\nu RT}{p_2}$, а

також $V = \frac{2\nu RT}{p}$, де

$$V = V_1 + V_2. \quad \text{Таким чином, маємо } \frac{1}{p_1} + \frac{1}{p_2} = \frac{2}{p}. \quad \text{Звідси } p = \frac{2p_1 p_2}{p_1 + p_2}.$$

Зміна ентропії в процесі:

$$\begin{aligned} \Delta S = S_2 - S_1 &= \nu R (\ln p_1 p_2 - \ln p^2) = \nu R \left(\ln p_1 p_2 - \ln \left(\frac{2p_1 p_2}{p_1 + p_2} \right)^2 \right) = \\ &= \nu R \ln \frac{(p_1 + p_2)^2}{4p_1 p_2} \geq 0. \end{aligned}$$

3.37. Один моль ідеального газу адіабатно розширюється у вакуум від об'єму V_1 до V_2 . Визначити зміну ентропії в такому процесі.

Відповідь: $\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$.

3.38. Тіло з теплоємністю C_1 і температурою T_1 приводиться в тепловий контакт із тілом з теплоємністю C_2 і температурою T_2 . Обчислити зміну ентропії системи після встановлення рівноваги.

Відповідь: $\Delta S = C_1 \ln \frac{T}{T_1} + C_2 \ln \frac{T}{T_2}$, де $T = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}$.

3.39. Один кілограм води при температурі 0°C приводять у тепловий контакт із термостатом, температура якого 50°C . Визначити зміну ентропії після встановлення рівноваги: а) води; б) термостату; в) системи «вода + термостат».

Відповідь: а) $(\Delta S)_{H_2O} = 703,7 \text{ Дж/К}$; б) $(\Delta S)_T = -647,7 \text{ Дж/К}$; в) $\Delta S = 56 \text{ Дж/К}$.

3.40. Один кілограм льоду, який знаходився при температурі -40°C , перетворили в пару. Вважати, що теплоємності льоду і води

му тискові. Обчислити зміну ентропії в такому процесі, якщо питома теплоємність льоду, питома теплота плавлення льоду, питома теплоємність води і питома теплота пароутворення відповідно дорівнюють 2095 Дж/(кг К), 340 кДж/кг, 4200 Дж/(кг К) і 2300 кДж/кг.

Відповідь: $\Delta S = 8800$ Дж/К.

Методи термодинаміки

Основними методами дослідження термодинамічних процесів є метод циклів та метод термодинамічних потенціалів.

Метод циклів (кругових процесів) полягає в тому, що для дослідження певної закономірності термодинамічного процесу підбирається оборотний цикл, до якого застосовується перший та другий принципи термодинаміки

$$\oint \delta Q = A,$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Розписуючи інтеграл по замкнутому контуру як суму інтегралів по кожній ланці обраного циклу, знаходяться співвідношення між термодинамічними параметрами, що характеризують досліджуваний процес. Переважно над досліджуваною системою уявно виконують оборотний цикл Карно. При цьому використовується теорема Карно і вираз для коефіцієнта корисної дії. Помітним недоліком методу циклів є те, що при дослідженні різних явищ потрібно кожного разу підібрати відповідний цикл.

Більш сучасним і гнучким є **метод термодинамічних потенціалів** (характеристичних функцій), який був розвинутий Гіббсом.

Відправною точкою в цьому методі є основна термодинамічна тождність записана у формі

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{1}{T}\delta A.$$

Розглянемо суть методу термодинамічних потенціалів на прикладі простої термодинамічної системи, для якої основна термодинамічна

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV.$$

В такому вигляді вона визначає диференціал ентропії, розглядуваної як функція внутрішньої енергії та об'єму:

$$S = S(U, V).$$

Очевидно, що

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}.$$

Зауважимо, що набір змінних, від яких залежить термодинамічний потенціал називають *характеристичними параметрами* термодинамічного потенціалу. Кожен термодинамічний потенціал має «свій» набір характеристичних параметрів.

Запишемо основну термодинамічну тотожність в іншому вигляді, а саме:

$$dU = TdS - pdV.$$

В такому разі внутрішню енергію слід розглядати як функцію ентропії та об'єму:

$$U = U(S, V).$$

При цьому

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p.$$

Інші термодинамічні потенціали отримуються з основної термодинамічної тотожності перетворенням Лежандра.

Вільна енергія

$$F = U - TS.$$

$$dF = -SdT - pdV.$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p.$$

$$F = F(T, V).$$

Ентальпія

$$H = U + pV.$$

$$dH = TdS + Vdp.$$

$$H = H(S, p).$$

Термодинамічний потенціал Гіббса

$$\Phi = U - TS + pV.$$

$$d\Phi = -SdT + Vdp.$$

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_T = V.$$

$$\Phi = \Phi(T, p).$$

Важливою властивістю термодинамічних потенціалів є те, що усі вони є функціями стану. Їхні диференціальні форми є повними диференціалами. Як відомо, для таких функцій мішані похідні однакові. Ця властивість термодинамічних потенціалів часто використовується при доведенні різних тотожностей.

Інша характерна риса термодинамічних потенціалів — адитивність, вони пропорційні числу частинок в системі.

4.1. (P). Розглядаючи нескінченно малий цикл Карно між температурами T і $T - dT$ для рідини і її насиченої пари, отримати залежність тиску насиченої пари від температури.

Розв'язання

Нехай точка 1 на Кресленні 4.1 зображає стан рідини і насиченої пари при температурі T і тискові p .

Будемо надавати системі тепло таким чином, щоб температура і тиск залишались незмінними. Тоді рідина буде випаровуватися, а над нею постійно буде знаходитись насичена пара. В цьому випадку ізотерма 1-2 буде збігатися з ізобарою. Нехай системі було надано $Q_1 = \lambda$ тепла (λ — питома теплота випаровування). Тоді з рідини у пару перейшла одиниця маси речовини (точка 2). Далі адіабатично знижуємо температуру на dT (точка 3). Після чого по ізотермі 3-4 і адіабаті 4-1 повертаємося в початковий стан.

Робота системи за цикл дорівнює площі фігури 1234. Оскільки розглядуваний цикл Карно нескінченно малий, то, з точністю до нескінченно малих другого порядку по dp , площа фігури 1234 дорівнює $(v_2 - v_1)dp \equiv (v_g - v_l)dp$. Тут v_g та v_l — питомі об'єми газу та рідини. Отже, робота системи за цикл $A = (v_g - v_l)dp$.

Як відомо, коефіцієнт корисної дії циклу Карно $\eta = \frac{A}{Q_1}$. Тому

$$\eta = \frac{(v_g - v_l)dp}{\lambda}.$$

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{T - (T - dT)}{T} = \frac{dT}{T}.$$

Таким чином, одержуємо

$$\frac{(v_g - v_l)dp}{\lambda} = \frac{dT}{T}.$$

Остаточно

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_g - v_l)}.$$

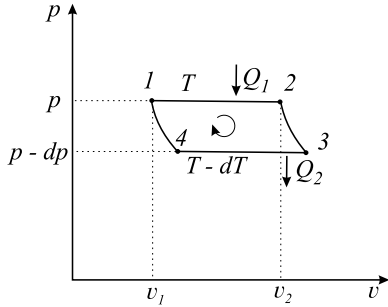


Рис. 4.1. Нескінченно малий цикл Карно.

4.2. Розглядаючи нескінченно малий цикл Карно між температурами T і $T - dT$ для плівки рідини, отримати залежність поверхневого натягу від температури.

Відповідь: $\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{r}{T}$, r — теплота ізотермічного утворення одиниці поверхні плівки.

4.3. Розглядаючи нескінченно малий цикл Карно з температурами T і $T - dT$ для гальванічного елемента, отримати залежність ЕРС гальванічного елемента від температури.

Відповідь: $\mathcal{E} = q + T \frac{d\mathcal{E}}{dT}$, q — ізотермічний тепловий ефект хімічної реакції на одиницю заряду.

4.4. (Р). Використовуючи метод циклів, довести, що перетин двох квазістатичних адіабат заборонений другим принципом термодинаміки.

Розв'язання

Будемо доводити від супротивного. Припустимо, що дві квазістатичні адіабати перетинаються в точці A (див. Рис. 4.2). Оскільки нахил ізотерми менший ніж адіабати, то завжди можна підібрати ізотерму, яка перетне обидві адіабати. Нехай ізотерма перетинається з адіабатами в точках B та C . Одержали цикл ABC , в якому тепло Q підводиться лише на ділянці BC .

Робота виконана системою за цикл дорівнює площі трикутника ABC . Очевидно, що вона відмінна від нуля. Застосуємо перший принцип термодинаміки для даного циклу, одержимо $A = Q$.

Таким чином, результатом даного циклічного процесу є виконання позитивної роботи A за рахунок тепла Q , взятого від резервуара, без зміни стану інших тіл. Одержаний результат суперечить другому принципу термодинаміки у формулюванні Томсона.

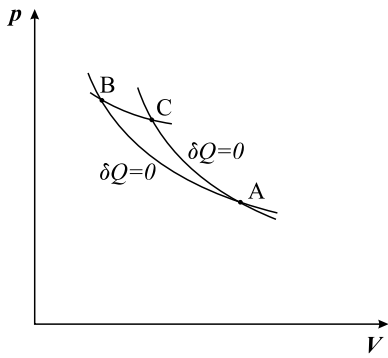


Рис. 4.2. Перетин двох адиабат.

Розв'язання

Розглянемо оборотній цикл Карно з температурою нагрівача $T_1 = 283 \text{ K}$ і температурою холодильника $T_2 = 277 \text{ K} = 4^\circ \text{C}$.

Згідно з рівністю Клаузіуса для оборотних процесів

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \tag{4.1}$$

Для циклу Карно (див. Рис. 3.1)

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_1} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T_2}.$$

Таким чином, в нашому випадку співвідношення (4.1) набуде вигляду

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T_1} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T_2} = 0. \tag{4.2}$$

Оскільки ланка 1-2 є ізотермою, то

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T_1} = \frac{1}{T_1} \int_1^2 \delta Q = \frac{1}{T_1} Q_1 = \frac{Q_1}{283} \neq 0. \tag{4.3}$$

Обчислимо зведену теплоту на ланці 3-4. Згідно з першим принципом термодинаміки

$$\delta Q = dU + p dV = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV.$$

Використаємо формулу «зв'язки» трьох похідних:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1.$$

4.5. Використовуючи метод циклів, довести, що адиабата не може перетинатися з ізотермою більше одного разу.

4.6. (P). Коефіцієнт об'ємного розширення води при температурі 4°C дорівнює нулю. Методом циклів показати, що до цієї температури не можна дійти шляхом адиабатичного розширення. Чи можливий для води цикл Карно з температурою холодильника 275 K і температурою нагрівача 300 K ?

$$\delta Q = C_V dT - T \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_p dV = C_V dT + T \frac{\alpha}{\beta} dV,$$

де $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ — коефіцієнт об'ємного розширення, $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ — коефіцієнт ізотермічного стиску.

При температурі 4°C коефіцієнт об'ємного розширення дорівнює нулю. Тому на ізотермі 3-4

$$\int_3^4 \frac{\delta Q}{T_2} = 0. \quad (4.4)$$

Враховуючи (4.3) і (4.4) отримуємо суперечність в співвідношенні (4.2): $0 \neq 0$.

Ця суперечність означає, що для води температуру 4°C не можна досягнути шляхом адіабатичного розширення. Як наслідок, для води цикл Карно з температурою холодильника 275 K і температурою нагрівача 300 K неможливий.

4.7. Один моль ідеального газу знаходиться при тискові p_1 і займає об'єм V_1 здійснює наступний цикл: (1 \rightarrow 2) вільно адіабатично розширюється до об'єму V_2 ; (2 \rightarrow 3) квазістатично стискається до об'єму V_1 при постійному тиску p_2 ; (3 \rightarrow 1) квазістатично нагрівається до тиску p_1 при постійному об'ємі V_1 . Використовуючи цей цикл, довести співвідношення Маєра. Молярні теплоємності вважати постійними.

4.8. Розглядаючи нескінченно малий цикл, який складається з ізохори, ізобари та ізотерми, визначити різницю теплоємностей $C_p - C_V$ для простої термодинамічної системи.

Відповідь: $C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$.

4.9. Розглядаючи нескінченно малий цикл Карно, показати, що між термічним і калоричним рівняннями стану простої термодинамічної системи існує такий зв'язок:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p.$$

4.10. Використовуючи метод циклів, показати, що внутрішня енергія плівки визначається співвідношенням:

$$U = \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right) \Sigma,$$

4.11. (Р). Знайти вирази для вільної енергії F , термодинамічного потенціалу Гіббса Φ та ентальпії H одного моля ідеального газу, в якого $C_V = const$.

Розв'язання

Будемо виходити з означень термодинамічних потенціалів, а також з виразів для внутрішньої енергії та ентропії (див. Розділи 1 та 2 відповідно).

Для ідеального газу з постійною теплоємністю

$$\begin{aligned} U(T, V) &= C_V T + U_0, \quad U_0 - const, \\ S(T, V) &= C_V \ln T + R \ln V + S_0, \quad S_0 - const. \end{aligned}$$

Вільна енергія

$$\begin{aligned} F = U - TS &= C_V T + U_0 - T(C_V \ln T + R \ln V + S_0) = \\ &= (C_V - S_0)T - C_V T \ln T - RT \ln V + U_0. \end{aligned}$$

Термодинамічний потенціал Гіббса

$$\begin{aligned} \Phi = F + pV &= (C_V - S_0)T - C_V T \ln T - RT \ln V + U_0 + \frac{RT}{V}V = \\ &= (C_p - S_0)T - C_V T \ln T - RT \ln V + U_0. \end{aligned}$$

$$\text{Ентальпія } H = U + pV = C_V T + U_0 + \frac{RT}{V}V = C_p T + U_0.$$

Зауважимо, що в одержаних формулах ентальпія та термодинамічний потенціал Гіббса не виражені через свої характеристичні параметри.

4.12. Знайти вирази для вільної енергії F та термодинамічного потенціалу Гіббса Φ одного моля ідеального газу, в якого $C_V = a + bT$ ($a, b = const$.)

$$\text{Відповідь: } F = (a - S_0)T - aT \ln T - RT \ln V - \frac{bT^2}{2} + U_0,$$

$$\Phi = (a - S_0 - R \ln R)T - (a + R)T \ln T - RT \ln p - \frac{bT^2}{2} + U_0.$$

4.13. Знайти вираз для вільної енергії F одного моля газу Ван дер Ваальса, в якого $C_V = const$. Показати, що зміна вільної енергії в ізотермічному процесі дорівнює роботі ізотермічного розширення.

$$\begin{aligned} \text{Відповідь: } F &= (C_V - S_0)T - C_V T \ln T - RT \ln(V - b) - \frac{a}{V} + U_0, \\ (-\Delta F)_T &= A. \end{aligned}$$

4.14. Знайти вирази для вільної енергії F , термодинамічного потенціалу Гіббса Φ та ентальпії H рівноважного електромагнітного випромінювання. Термічне та калоричне рівняння стану фотонного газу мають вигляд:

$$p = \frac{1}{3}\sigma T^4, \quad U = \sigma V T^4.$$

4.15. Знайти вираз для ентальпії H в змінних $T - V$ для одного моля газу Ван дер Ваальса, в якого $C_V = const$.

Відповідь: $H = C_V T - \frac{2a}{V} + \frac{RTV}{V-b} + U_0$.

4.16. Знайти вираз для ентропії S в змінних $U - V$ для ν молів ідеального газу, в якого $C_V = const$.

Відповідь: $S(U, V) = \nu \left(C_V \ln \frac{U-U_0}{\nu} + R \ln \frac{V}{\nu} - C_V \ln C_V + S_0 \right)$.

4.17. Виразити термодинамічний потенціал Гіббса Φ та ентальпію H одного моля ідеального газу, в якого $C_V = const$, через характеристичні параметри.

Відповідь: $\Phi(p, T) = C_p T (1 - \ln T) + RT \ln p - TS_0 + U_0$,

$H(S, p) = C_p e^{\frac{R}{C_p} \frac{S-S_0}{C_p}} + H_0$.

4.18. (Р). Отримати формули для обчислення термодинамічного потенціалу Гіббса Φ , ентальпії H та ентропії S , якщо з експерименту відомі коефіцієнти $A(T)$, $B(T)$, $C(T)$, ... розкладу термічного рівняння стану:

$$pV = A(T) + B(T)p + C(T)p^2 + \dots$$

Розв'язання

Диференціал термодинамічного потенціалу Гіббса має вигляд

$$d\Phi = -SdT + Vdp.$$

Звідси одержуємо

$$V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T.$$

З іншого боку, згідно з умовою задачі, маємо

$$V = \frac{A(T)}{p} + B(T) + C(T)p + \dots$$

Таким чином

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T = \frac{A(T)}{p} + B(T) + C(T)p + \dots$$

Проінтегруємо отримане співвідношення по dp від p_0 до p :

$$\Phi(T, p) = \Phi(T, p_0) + A \ln \frac{p}{p_0} + B(p - p_0) + \frac{C}{2}(p^2 - p_0^2) + \dots$$

Оскільки $S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p$, то

$$S(T, p) = S(T, p_0) - \frac{dA}{dT} \ln \frac{p}{p_0} - \frac{dB}{dT}(p - p_0) - \frac{1}{2} \frac{dC}{dT}(p^2 - p_0^2) + \dots$$

$$H(T, p) = \Phi + TS = H(T, p_0) + \left(A - T \frac{dA}{dT} \right) \ln \frac{p}{p_0} + \left(B - T \frac{dB}{dT} \right) (p - p_0) + \frac{1}{2} \left(C - T \frac{dC}{dT} \right) (p^2 - p_0^2) + \dots$$

4.19. Отримати вираз для термодинамічного потенціалу Гіббса суміші ідеальних газів, яка містить ν_1 молів першого компонента та ν_2 молів другого компонента. Знайти зміну термодинамічного потенціалу Гіббса при ізотермічному змішуванні однакових порцій різних ідеальних газів, які займали однакові об'єми.

Відповідь: $\Phi = \sum_{i=1}^2 \nu_i \varphi_i$, φ_i — термодинамічний потенціал Гіббса одного моля i -го компонента суміші. $\Delta\Phi = -2RT \ln 2$.

4.20. (P). Встановити термічне та калоричне рівняння стану газу, якщо відома його ентальпія:

$$H(S, p) = C_p p^{\frac{R}{C_p}} e^{\frac{S-S_0}{C_p}} + H_0,$$

де C_p , S_0 , H_0 — *const.*

Розв'язання

Диференціал ентальпії має вигляд

$$dH(S, p) = TdS + Vdp.$$

Звідси випливають співвідношення

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S.$$

Користуючись явним виглядом ентальпії, який заданий в умові, одержуємо

$$T = p^{\frac{R}{C_p}} e^{\frac{S-S_0}{C_p}}, \quad V = R p^{\frac{R}{C_p} - 1} e^{\frac{S-S_0}{C_p}}.$$

Розділимо перше рівняння на друге

$$\frac{T}{V} = \frac{p}{R}.$$

Звідси одержуємо термічне рівняння стану ідеального газу

$$pV = RT.$$

Для встановлення калоричного рівняння стану скористаємося співвідношенням

$$H = U + pV.$$

$$\begin{aligned}
U = H - pV &= C_p p^{\frac{R}{C_p}} e^{\frac{S-S_0}{C_p}} + H_0 - pV = C_p T + H_0 - \frac{RT}{V} V = \\
&= C_p T + H_0 - RT = (C_p - R)T + H_0 = C_V T + H_0.
\end{aligned}$$

4.21. Встановити термічне та калоричне рівняння стану газу, якщо відома його вільна енергія:

$$F(T, V) = C_V T(1 - \ln T) - \frac{a}{TV} - RT \ln(V - b) + U_0,$$

де $C_V, a, b, U_0 = \text{const}$.

Відповідь: $\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT, \quad U = C_V T - \frac{2a}{TV} + U_0.$

4.22. Встановити термічне та калоричне рівняння стану газу, якщо відома його вільна енергія:

$$F(T, V) = (C_V - S_0)T - C_V T \ln T - \frac{a}{V} - RT \ln(V - b) + U_0,$$

де $C_V, S_0, a, b, U_0 = \text{const}$.

Відповідь: $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad U = C_V T - \frac{a}{V} + U_0.$

4.23. Встановити термічне та калоричне рівняння стану газу, якщо відома його ентропія:

$$S(U, V) = C_V \ln(U - U_0) + R \ln V + (S_0 + C_V \ln C_V),$$

де $C_V, S_0, U_0 = \text{const}$.

Відповідь: $pV = RT, \quad U = C_V T + U_0.$

4.24. Встановити термічне та калоричне рівняння стану газу, якщо відомий його термодинамічний потенціал Гіббса:

$$\Phi(p, T) = aT(1 - \ln T) + RT \ln p - TS_0,$$

де $a, S_0 = \text{const}$.

Відповідь: $pV = RT, \quad U = C_V T + U_0.$

4.25. Встановити рівняння адіабати газу, якщо відома його внутрішня енергія:

$$U(S, V) = C_V V^{-\frac{R}{C_V}} e^{\frac{S-S_0}{C_V}} + U_0,$$

Відповідь: $pV^\gamma = C_V(\gamma - 1)e^{C_V} = const.$

4.26. Ентропія газу має вигляд:

$$S(U, V) = \frac{\nu}{2} \left(5R \ln \frac{U}{\nu} + 2R \ln \frac{V}{\nu} \right) + S_0,$$

де $S_0 = const.$ Обчислити теплоємність газу C_V .

Відповідь: $C_V = \frac{5}{2}\nu R.$

4.27. Термодинамічний потенціал Гіббса має вигляд:

$$\Phi(p, T) = RT \ln \frac{ap}{(RT)^{\frac{5}{2}}},$$

де $a = const.$ Обчислити теплоємність газу C_p .

Відповідь: $C_p = \frac{5}{2}R.$

4.28. Для деякої магнітної системи відомо, що якщо температура системи T залишається постійною, а магнітне поле H змінюється до $H + dH$, то ентропія змінюється на величину:

$$\Delta S = -\frac{CH\Delta H}{T^2},$$

де $C = const.$ Визначити залежність намагніченості системи від температури.

Відповідь: $M = \frac{CH}{T}.$

4.29. Довести співвідношення Максвелла:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

4.30. (P). Довести співвідношення:

$$C_p - C_V = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \right] \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

Розв'язання

Запишемо перший принцип термодинаміки

$$\delta Q = dU + pdV.$$

то

$$\delta Q = d(H - pV) + pV = dH - V dp.$$

Запишемо отримане співвідношення в розгорнутому вигляді в змінних $T - p$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp - V dp = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] dp.$$

Згідно з означенням теплоємності

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_x.$$

Тому

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p.$$

Звідси одержуємо

$$C_p - C_V = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right] \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

4.31. Довести співвідношення:

$$C_p - C_V = -T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T.$$

4.32. При низькій температурі ентропія електронного газу в металах пропорційна термодинамічній температурі. Визначити залежність від температури різниці електронних теплоємностей $C_p - C_V$.

Відповідь: $C_p - C_V \sim T^3$.

4.33. Довести співвідношення:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V.$$

Обчислити $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T$ для газу Ван дер Ваальса.

4.34. Довести співвідношення:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

дливе співвідношення:

$$C_p = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p}.$$

4.36. Визначити вільну енергію F та ентропію S як функції намагніченості M та температури T для парамагнетика з магнітною сприйнятливістю χ .

Відповідь: $F(T, M) = F(T, 0) + \frac{M^2}{2\chi}$, $S(T, M) = S(T, 0) - \frac{M^2}{2} \frac{d}{dT} \frac{1}{\chi}$.

4.37. (Р). Нікелевий стрижень довжиною l знаходиться в однорідному магнітному полі напруженістю \mathcal{H} . Лінії напруженості магнітного поля паралельні осі стрижня. Стрижень додатково розтягується силою f . Використовуючи емпіричний вираз для намагніченості стрижня

$$M = a \frac{l\mathcal{H}}{f}, \quad a = \text{const},$$

обчислити відносне видовження стрижня при «лінійній» магніострикції.

Розв'язання

Оскільки елементарна робота намагнічення магнетика $\delta A_M = -\mathcal{H}dM$, а елементарна робота розтягу $\delta A_f = -fdl$, то основна термодинамічна тотожність має вигляд

$$dU = TdS - \delta A = TdS + fld + \mathcal{H}dM.$$

Виконуючи перетворення Лежандра, перейдемо до термодинамічного потенціалу Гіббса

$$\begin{aligned} \Phi &= U - TS - fl - \mathcal{H}M. \\ d\Phi &= -SdT - ldf - Md\mathcal{H}. \end{aligned}$$

З рівності мішаних похідних

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathcal{H} \partial f}\right) = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial f \partial \mathcal{H}}\right),$$

одержуємо

$$\left(\frac{\partial l}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T,f} = \left(\frac{\partial M}{\partial f}\right)_{T,\mathcal{H}}.$$

Використовуючи емпіричний вираз для намагніченості, одержуємо

$$\left(\frac{\partial l}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T,f} = -a \frac{l\mathcal{H}}{f^2} \left(1 - f \frac{1}{l} \frac{dl}{df}\right).$$

Виходячи з даного співвідношення, обчислимо відносне видовження стрижня при «лінійній» магніострикції. Для цього проінтегруємо його по $d\mathcal{H}$ в межах від 0 до \mathcal{H}

$$\int_0^{\mathcal{H}} \left(\frac{\partial l}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T,f} d\mathcal{H} = l(\mathcal{H}) - l(0) \equiv \Delta l,$$

Таким чином, відносно видовження стрижня при магнітострикції

$$\frac{\Delta l}{l} = -a \frac{\mathcal{H}^2}{2f^2} (1 - \alpha f),$$

де $\alpha = \frac{1}{l} \frac{dl}{df}$ — коефіцієнт пружності при розтягу.

4.38. З експерименту відомо, що гумовий джгут при охолодженні видовжується за умови, що його натяг залишається постійним. Довести, що при адіабатичному видовженні джгут буде нагріватися.

4.39. (P). Використовуючи метод термодинамічних потенціалів, визначити залежність поверхневого натягу плівки рідини від температури.

Розв'язання

Елементарна робота сил поверхневого натягу $\delta A = -\sigma d\Sigma$. Основна термодинамічна тотожність для плівки буде мати вигляд

$$dU = TdS + \sigma d\Sigma.$$

Виконуючи перетворення Лежандра, перейдемо до вільної енергії

$$F = U - TS,$$

$$dF = -SdT + \sigma d\Sigma.$$

З рівності мішаних похідних

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial \Sigma} \right) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \Sigma \partial T} \right),$$

одержуємо

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\Sigma} = - \left(\frac{\partial S}{\partial \Sigma} \right)_{T}.$$

Оскільки

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \Sigma} \right)_{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\delta Q}{\delta \Sigma} \right)_{T} = \frac{r}{T},$$

то

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{r}{T},$$

де $r = \left(\frac{\delta Q}{\delta \Sigma} \right)_{T}$ — теплота ізотермічного утворення одиниці поверхні плівки.

4.40. Використовуючи вираз для внутрішньої енергії в змінних $S - V$, визначити зміну температури при адіабатичному розширенні або стисненні тіла.

Відповідь: $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S} = \alpha \frac{TV}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T} \sim -\alpha$, де $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p}$ — коефіцієнт об'ємного розширення.

Фазові переходи та критичні явища

Фазою називається фізично однорідна частина системи, яка відрізняється своїми фізичними властивостями від решти частин системи і відділена від них чіткою межею.

При зміні зовнішніх чинників речовина може переходити із однієї фази в іншу. Такі перетворення речовини із однієї фази в іншу називаються **фазовими переходами**.

Прикладами фазових переходів є перехід з рідини в пару, з однієї кристалічної модифікації в іншу, з нормального провідника в надпровідник, з феромагнетика в парамагнетик тощо.

Згідно з класифікацією Еренфеста розрізняють фазові переходи першого, другого, третього і т.д. роду.

У випадку **фазових переходів першого роду** термодинамічний потенціал Гіббса є неперервною функцією, а його перші похідні (ентропія, об'єм) мають в точці переходу розрив. Тому фазові переходи першого роду супроводжуються поглинанням або виділенням тепла і стрибкоподібною зміною питомого об'єму.

Для **фазових переходів другого роду** перші похідні термодинамічного потенціалу Гіббса є неперервними функціями, а стрибок мають другі похідні — теплоємність, коефіцієнт теплового розширення тощо. Таким чином, фазові переходи другого роду відбуваються без поглинання чи виділення тепла.

Якщо при фазовому переході другі похідні термодинамічного потенціалу Гіббса в точці переходу обертаються на нескінченність, то такий перехід називається **критичним переходом** або λ — **переходом**. Аномальна поведінка властивостей речовини поблизу точки фазового переходу (критичної точки або λ — точки) називається **критичним явищем**.

Умова рівноваги між двома фазами однокомпонентної системи

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p).$$

Тут $\mu_i(T, p)$ — *хімічний потенціал* (термодинамічний потенціал Гіббса в перерахунку на одну частинку) i - тої фази.

Розв'язком цього рівняння є залежність $p = p(T)$, яка на діаграмі (p, T) описує *криву рівноваги фаз* 1 та 2.

Диференціальне рівняння кривої фазової рівноваги (*формула Клапейрона-Клаузіуса*) має вигляд

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)},$$

де $q = T(s_1 - s_2)$ — прихована теплота переходу з фази 1 у фазу 2; v_1, v_2 — питомі об'єми фаз 1 та 2.

Формула Клапейрона-Клаузіуса описує фазові переходи першого роду. У випадку фазових переходів другого роду, аналогом формули Клапейрона-Клаузіуса є формули Еренфеста для стрибка других похідних термодинамічного потенціалу Гіббса.

На фазовій діаграмі (p, T) крива рівноваги рідини і пари закінчується в критичній точці (p_c, T_c) . В цій точці зникає різниця між рідкою і газоподібною фазою речовини.

Параметри критичної точки (p_c, T_c, V_c) знаходяться із системи рівнянь

$$\begin{cases} p = p(V, T), \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0. \end{cases}$$

Дослідження показують, що сингулярність термодинамічних величин в околі критичної точки описується степеневим законом

$$f(x) \sim x^\lambda,$$

де x нескінченно малий окіл критичної точки по температурі $\frac{T - T_c}{T_c}$

або по питомому об'єму $\frac{v - v_c}{v_c}$ чи іншому термодинамічному параметру. Показник степеня λ називають *критичним індексом*.

Найпоширеніші критичні індекси

- *індекс теплоємності* α : $c_v(T_c - 0) - c_v(T_c + 0) \sim |\tau|^\alpha$,

- *індекс критичної ізо терми* δ : $p - p_c \sim (v - v_c)^\delta$,
- *індекс ізо термічної стискуваності* γ : $\kappa_T \sim \tau^\gamma$.

Тут $\tau = \frac{T - T_c}{T_c}$. Наведені критичні індекси описують критичний перехід (перехід через критичну точку) «газ \leftrightarrow рідина» і відносяться до області $T \sim T_c - 0$. Відповідні критичні індекси в області $T \sim T_c + 0$ позначаються тими ж літерами зі штрихами. Такі ж індекси, але з дещо іншим фізичним змістом, застосовують до опису критичних магнітних явищ.

5.1. Визначити хімічний потенціал ідеального газу та рівноважного випромінювання.

Відповідь: $\mu_{\text{ід}}(p, T) = RT \ln p + c_p T(1 - \ln T) - s_0 T + u_0$; $\mu_{\text{фот}}(p, T) = 0$.

5.2. Питома ентропія води при атмосферному тискові і температурі 100°C дорівнює $0,31 \frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{градус}}$, а густина ентропії пари при тому ж тискові та температурі дорівнює $1,76 \frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{градус}}$. Визначити приховану теплоту переходу «вода \leftrightarrow пара».

Відповідь: $q = 540 \frac{\text{кал}}{\text{г}}$.

5.3. (Р). Скільки потрібно часу, щоб за допомогою холодильної машини Карно перетворити на лід 2 кг води, яка знаходиться при температурі 0°C ? Холодильна машина розміщена в кімнаті з температурою 27°C і має двигун потужністю 50 Вт. Прихована теплота переходу «вода \leftrightarrow лід» $340 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$.

Розв'язання

Час τ , що необхідний холодильній машині для перетворення води на лід визначається роботою A , яку при цьому виконує холодильна машина, і потужністю її двигуна P

$$\tau = \frac{A}{P}.$$

Робота холодильної машини залежить від кількості тепла Q_2 , яку потрібно відібрати холодильній машині від води, щоб її перетворити на лід, та ефективності холодильної машини η^*

$$A = \frac{Q_2}{\eta^*}.$$

Тому

$$\tau = \frac{Q_2}{P\eta^*}.$$

$$Q_2 = qm = 340 \cdot 10^3 \cdot 2 = 680 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

Ефективність холодильної машини, яка працює за циклом Карно

$$\eta^* = \frac{T_2}{T_1 - T_2}.$$

Таким чином, шуканий в задачі час

$$\tau = \frac{Q_2(T_1 - T_2)}{PT_2} = \frac{680 \cdot 10^3(300 - 273)}{50 \cdot 273} = 1345 \text{ с} = 22,4 \text{ хв.}$$

5.4. Отримати умову рівноваги двох фаз однокомпонентної термодинамічної системи.

Відповідь: $\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$.

5.5. Для n -компонентної системи визначити максимальне число фаз r , які можуть одночасно бути в рівновазі.

Відповідь: $r = n + 2$.

5.6. Виходячи з умови рівноваги двох фаз однокомпонентної термодинамічної системи, отримати формулу Клапейрона-Клаузіуса.

5.7. Використовуючи формулу Клапейрона-Клаузіуса, показати, що зі збільшенням тиску температура фазового переходу «рідина \leftrightarrow газ» зростає.

5.8. Використовуючи формулу Клапейрона-Клаузіуса, показати, що для речовин, в яких питомий об'єм твердої фази більший ніж питомий об'єм рідкої фази, зі збільшенням тиску температура фазового переходу «рідина \leftrightarrow тверде тіло» знижується.

5.9. (Р). На прикладі рівноваги між рідиною та її насиченою парою показати, що наслідки формули Клапейрона-Клаузіуса не суперечать принципу Ле Шательє.

Розв'язання

Розглянемо рідину, яка знаходиться в рівновазі зі своєю насиченою парою. З формули Клапейрона-Клаузіуса слідує, що при підвищенні тиску температура фазового переходу (випаровування) має підвищуватись. Розглянемо фізичні процеси, які відбуваються в системі «рідина+пара». Якщо температура кипіння підвищується, то частина молекул з пари переходить у рідину, а це призводить до зменшення тиску насиченої пари. Бачимо, що система протидіє чиннику, який намагається її вивести з рівноваги.

ду не залежить від температури, тиск насиченої пари залежить від температури за експоненціальним законом.

5.11. (Р). Визначити теплоємність пари вздовж кривої рівноваги рідини і її насиченої пари. Пару вважати ідеальним газом.

Розв'язання

Будемо виходити з означення теплоємності у вигляді

$$c = T \frac{ds}{dT}.$$

Розглянемо ентропію, як функцію температури та тиску $s = s(T, p)$. Тоді

$$c = T \frac{ds}{dT} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p + T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT}.$$

Оскільки $T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = c_p$ та $\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$, то

$$c = c_p - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{dT} = c_p - \frac{RT}{p} \frac{dp}{dT}.$$

Вздовж кривої рівноваги відношення $\frac{dp}{dT}$ задається формулою Клапейрона-Клаузіуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_g - v_l)} \simeq \frac{q}{Tv}, \quad \text{де } v = v_g \gg v_l.$$

Таким чином

$$c = c_p - \frac{RT}{p} \frac{q}{Tv} = c_p - \frac{Rq}{pv} = c_p - \frac{q}{T}.$$

При низьких температурах теплоємність c може стати від'ємною.

5.12. Визначити зміну питомого об'єму пари зі зміною температури вздовж кривої фазової рівноваги рідини та пари.

Відповідь: $\frac{dv}{dT} = \frac{1}{p} \left(1 - \frac{q}{T} \right).$

5.13. Показати, що зв'язок між прихованим теплом сублімації $q_{13} = q_{\text{solid} \rightarrow \text{gas}}$, плавлення $q_{12} = q_{\text{solid} \rightarrow \text{liquid}}$ та випаровування $q_{23} = q_{\text{liquid} \rightarrow \text{gas}}$ в потрібній точці має вигляд

$$q_{13} = q_{12} + q_{23}.$$

5.14. Емпіричні вирази для тиску насиченої пари над твердим та рідким аміаком (NH_3) мають вигляд: $\ln p = 23,03 - 3754/T$, $\ln p = 19,49 - 3063/T$. Тут тиск p вимірюється в мм рт. ст., а температура T в Кельвінах. Визначити температуру та тиск потрібної точки.

5.15. (Р). Для розглянутої у попередній задачі речовини, визначити приховану теплоту випаровування в потрібній точці. При розв'язанні вважати насичену пару аміаку ідеальним газом.

Розв'язання

Крива рівноваги між рідкою і газоподібною фазами аміаку описується рівнянням

$$\ln p = 19,49 - 3063/T.$$

Звідси одержуємо

$$\frac{dp}{dT} = 3063 \frac{p}{T^2}. \quad (5.1)$$

Скористаємося формулою Клапейрона-Клаузіуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_g - v_l)} \simeq \frac{q}{Tv_g}. \quad (5.2)$$

Тут враховано, що питомий об'єм газу набагато більший питомого об'єму рідини $v_g \gg v_l$.

Підставляючи (5.2) в (5.1), одержимо

$$q = 3063 \frac{pv_g}{T}.$$

Використаємо термічне рівняння стану ідеального газу $pv_g = RT$. Таким чином, прихована теплота випаровування аміаку поблизу потрібної точки дорівнює

$$q = 3063R = 6037 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}.$$

5.16. Прихована теплота сублімації та випаровування аміаку в потрібній точці дорівнюють: $7508 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$ та $6037 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$. Визначити приховану теплоту плавлення аміаку в потрібній точці.

Відповідь: $1471 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$.

5.17. При температурі 0°C тиск насиченої пари над водою рівний 4,549 мм рт. ст. Розглядаючи пару як ідеальний газ, визначити питомий об'єм води в газоподібній фазі поблизу потрібної точки.

Відповідь: $v = \frac{RT}{\mu p} \approx 2 \cdot 10^5 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$.

5.18. (Р). Розрахувати наближено приховану теплоту випаровування води поблизу потрібної точки, якщо при температурі 0°C тиск насиченої пари дорівнює 4,549 мм рт. ст., а при температурі 1°C — 4,926 мм рт. ст.

Розв'язання

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_g - v_l)} \approx \frac{q}{Tv_g}.$$

Скористаємося рівнянням стану пари (ідеальний газ)

$$pv_g = RT.$$

Одержуємо

$$\frac{dp}{dT} = \frac{qp}{RT^2}.$$

Розділимо змінні

$$\frac{dp}{p} = \frac{q}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

Інтегруючи, одержуємо

$$q = R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_2}{p_1} \approx 49492 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

5.19. При атмосферному тискові температура кипіння гелію-4 дорівнює 4,2 К, а при тискові 1 мм рт. ст. — 1,2 К. Оцінити середню приховану теплоту випаровування гелію-4 в заданому температурному інтервалі.

Відповідь: $q = 92,6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$

5.20. В закритій посудині об'ємом 5 л знаходиться 1 кг води при температурі 100°C. Простір над водою заповнений насиченою водяною парою. Знайти збільшення маси водяної пари при підвищенні температури на 1°C. Прихована теплота випаровування для води дорівнює $539 \frac{\text{кал}}{\text{г}}.$

Відповідь: $\Delta m \approx \frac{\mu V p_{\text{ат}}}{RT^2} \left(\frac{\mu q}{RT} - 1 \right) \Delta T = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ кг}.$

5.21. Оцінити зміну температури кипіння води при підвищенні тиску її насиченої пари на 1 атм. Поблизу точки кипіння питомий об'єм пари $1650 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$, прихована теплота випаровування $539 \frac{\text{кал}}{\text{г}}.$

Відповідь: $\frac{\Delta T}{\Delta p} \approx \frac{T v_g}{q} \approx 2,7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{К}}{\text{Па}} = 27 \frac{\text{К}}{\text{атм}}.$

5.22. Враховуючи, що атмосферний тиск з висотою змінюється за барометричною формулою

$$p(h) = p_0 \exp \left\{ -\frac{mgh}{kT} \right\},$$

туру атмосфери вважають рівною 300 К. Питомий об'єм пари $1650 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$, прихована теплота випаровування $539 \frac{\text{кал}}{\text{г}}$.

Відповідь: $\frac{\Delta T}{\Delta h} \simeq -3 \frac{\text{К}}{\text{км}}$.

5.23. Оцінити зміну температури плавлення льоду при зміні тиску. Прихована теплота плавлення льоду при температурі 273 К і тискові 1 атм дорівнює $80 \frac{\text{кал}}{\text{г}}$. Питомі об'єми льоду і води дорівнюють $1,091 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$ та $1 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$.

Відповідь: $\frac{\Delta T}{\Delta p} \simeq -0,00839 \frac{\text{К}}{\text{атм}}$.

5.24. Оцінити зміну температури плавлення льоду біля підніжжя льодовика висотою 100 м.

Відповідь: $\Delta T \simeq -0,083 \text{ К}$.

5.25. Оцінити зміну температури плавлення льоду під ковзанами хокеїста масою 80 кг. Площа ковзанів 8 см^2 .

Відповідь: $\Delta T \simeq -0,083 \text{ К}$.

5.26. Визначити зміну питомого об'єму сірки при її переході з ромбічної в моноклінну кристалічну модифікацію. З експерименту відома питома прихована теплота переходу $q = 1,34 \cdot 10^4 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$, температура переходу при атмосферному тискові $t = 95,4^\circ\text{C}$, а також коефіцієнт $\frac{dp}{dT} = 25,9 \cdot 10^5 \frac{\text{Па}}{\text{К}}$.

Відповідь: $\Delta v = v_{\text{мон}} - v_{\text{ромб}} \simeq 0,014 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$.

5.27. (Р). Враховуючи енергію поверхневого натягу, визначити умову рівноваги бульбашки насиченої пари, яка знаходиться в рідині.

Розв'язання

Як відомо, якщо нехтувати поверхневим натягом, то умова рівноваги між двома фазами виражається системою рівнянь (див. задачу 6 цього розділу)

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1(p_1, T_1) = \mu_2(p_2, T_2).$$

Аналогічно, можна показати, що врахування енергії поверхневого натягу не змінює умови

$$T_1 = T_2, \quad \mu_1(p_1, T_1) = \mu_2(p_2, T_2).$$

Дія сил поверхневого натягу створює стрибок тиску на границі розділу фаз. Знайдемо величину цього стрибка. Елементарна робота сил поверхневого натягу

ри і поверхні розділу між ними, коли температура і хімічні потенціали обох фаз однакові, має вигляд

$$dF = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \sigma d\Sigma.$$

Врахуємо, що $V_1 + V_2 = V = \text{const}$. Тоді $dV_2 = d(V - V_1) = -dV_1$. Одержуємо

$$dF = -(p_1 - p_2)dV_1 + \sigma d\Sigma.$$

Оскільки в рівновазі вільна енергія має мінімум, тому $dF = 0$.

Таким чином, умова рівноваги двох фаз з врахуванням поверхневого натягу має вигляд

$$-(p_1 - p_2)dV_1 + \sigma d\Sigma = 0.$$

Звідси

$$p_1 = p_2 + \sigma \frac{d\Sigma}{dV_1}.$$

Величина $\frac{d\Sigma}{dV_1}$ — має зміст кривизни поверхні розділу фаз.

В нашому випадку поверхнею розділу є сфера радіуса R .

$$\text{Тому } \Sigma = 4\pi R^2, \quad V_1 = \frac{4}{3}\pi R^3.$$

Маємо

$$\frac{d\Sigma}{dV_1} = \frac{8\pi R dR}{4\pi R^2 dR} = \frac{2}{R}.$$

Тиск насиченої пари в бульбашці (формула Лапласа)

$$p_1 = p_2 + \frac{2\sigma}{R}.$$

Остаточно, умова рівноваги бульбашки насиченої пари, яка знаходиться в рідині з врахуванням поверхневого натягу

$$\mu_1\left(p + \frac{2\sigma}{R}, T\right) = \mu_2(p, T).$$

5.28. (P). Визначити критичний радіус краплини рідини, починаючи з якого об'єм краплини, за наявності перенасиченої пари, буде зростати. Температуру і тиск вважати постійними.

Розв'язання

Нехай в парі утворилася краплина рідини радіуса R . При цьому вільна енергія зміниться на величину

$$\Delta F = (\mu_2 - \mu_1)N + \sigma S,$$

де N — число частинок в краплині, μ_1 і μ_2 — хімічні потенціали пари і рідини відповідно.

Врахуємо, що $N = \frac{4\pi R^3}{3v}$ та $S = 4\pi R^2$, де v — питомий об'єм рідини.

Одержуємо

$$\Delta F = 4\pi \left[\frac{R}{3v}(\mu_2 - \mu_1) + \sigma \right] R^2,$$

Дослідимо на екстремум величину ΔF .

$$\frac{d(\Delta F)}{dR} = 4\pi R_c \left[\frac{R_c}{v}(\mu_2 - \mu_1) + 2\sigma \right] = 0$$

$$R_c = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\dots}$$

Для перенасиченої пари ($\mu_1 > \mu_2$) в точці R_c функція ΔF має максимум. Тому при $R > R_c$ краплина буде збільшувати свій об'єм, а при $R < R_c$ вона випарується. Це впливає з того факту, що в системі, яка знаходиться при постійній температурі та постійному тискові спонтанні процеси йдуть в напрямку, що відповідає зменшенню вільної енергії.

5.29. (P). Емпіричний вираз для напруженості \mathcal{H}_c критичного магнітного поля надпровідника від температури має вигляд

$$\mathcal{H}_c(T) = \mathcal{H}_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right].$$

Визначити приховану теплоту фазового переходу з нормального стану в надпровідний.

Розв'язання

Основна термодинамічна тотожність для провідника (металу) має вигляд

$$dU = TdS - pdV + \vec{\mathcal{H}}d\vec{\mathcal{M}}.$$

Виконуючи перетворення Лежандра, перейдемо до термодинамічного потенціалу Гіббса

$$d\Phi = -SdT + Vdp - \vec{\mathcal{M}}d\vec{\mathcal{H}}.$$

Зафіксуємо температуру і тиск. Єдиною змінною величиною буде магнітне поле. Тоді диференціал питомого термодинамічного потенціалу Гіббса буде рівний

$$d\phi = -\vec{\mathcal{M}}d\vec{\mathcal{H}},$$

де $\vec{\mathcal{M}}$ — магнітний момент одиниці об'єму провідника.

Магнітний момент пов'язаний з напруженістю та індукцією магнітного поля співвідношенням

$$\vec{B} = \vec{\mathcal{H}} + 4\pi\vec{\mathcal{M}}.$$

Візьмемо до уваги ефект Майсснера — виштовхування магнітного поля з надпровідника. Математичний запис ефекту Майсснера має вигляд

$$\vec{B} = 0.$$

Маємо

$$\vec{\mathcal{M}} = -\frac{\vec{\mathcal{H}}}{4\pi}.$$

Тоді диференціал питомого термодинамічного потенціалу Гіббса надпровідника (s)

$$d\phi_s = -\frac{\mathcal{H}d\mathcal{H}}{4\pi}.$$

Проінтегруємо останнє співвідношення в межах від 0 до \mathcal{H} . Одержимо

$$\phi_s(\mathcal{H}, T) - \phi_s(0, T) = \frac{\mathcal{H}^2}{8\pi}. \quad (5.1)$$

$$d\phi_n = 0.$$

Звідки знаходимо

$$\phi_n(\mathcal{H}, T) - \phi_n(0, T) = 0. \quad (5.2)$$

Розглянемо рівність (5.1) при $\mathcal{H} = \mathcal{H}_c$. Врахуємо, що при досягненні критичної напруженості зовнішнього магнітного поля, надпровідник переходить в нормальний стан, тобто

$$\phi_s(\mathcal{H}_c, T) = \phi_n(\mathcal{H}_c, T).$$

З огляду на (5.2), одержимо

$$\phi_s(\mathcal{H}_c, T) = \phi_n(0, T).$$

Тоді (5.1) можна переписати у вигляді

$$\phi_n(0, T) - \phi_s(0, T) = \frac{\mathcal{H}_c^2}{8\pi}. \quad (5.3)$$

Віднімемо від (5.1) співвідношення (5.3) і врахуємо (5.2). Одержимо

$$\phi_s(\mathcal{H}, T) - \phi_n(\mathcal{H}, T) = \frac{\mathcal{H}^2}{8\pi} - \frac{\mathcal{H}_c^2}{8\pi}. \quad (5.4)$$

Питома ентропія визначається диференціюванням питомого термодинамічного потенціалу Гіббса

$$s = - \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}}.$$

Тоді прихована теплота переходу з нормального стану провідника в надпровідний дорівнює

$$q = T(s_n - s_s) = -T \frac{\mathcal{H}_c(T)}{4\pi} \frac{d\mathcal{H}_c(T)}{dT}. \quad (5.5)$$

Оскільки

$$\mathcal{H}_c(T) = \mathcal{H}_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right],$$

то

$$q = T^2 \frac{\mathcal{H}_0 \mathcal{H}_c(T)}{2\pi T_c^2}. \quad (5.6)$$

Звідси випливає, що перехід з нормального у надпровідний стан пов'язаний з виділенням тепла, а зворотній процес — з поглинанням тепла. Згідно з класифікацією Еренфеста, такий перехід є фазовим переходом першого роду.

З (5.6) слідує, що при $T = T_c$, коли $\mathcal{H}_c(T_c) = 0$, теплота переходу обертається на нуль і тип переходу змінюється. Він стає фазовим переходом другого роду, бо ентропія стає неперервною, а теплоємність має стрибок.

Зауважимо, що результат (5.5) є не що інше, як рівняння Клапейрона – Клаузіуса, записане для випадку рівноваги «нормальний метал — надпровідник».

5.30. Для фазового переходу, описаного в попередній задачі, розрахувати стрибок теплоємності. Обчислити стрибок в точці фазового переходу.

$$(C_s - C_n)_{T_c} = \frac{T_c}{4\pi} \left(\frac{d\mathcal{H}_c(T)}{dT} \right)^2 = \frac{\mathcal{H}_0^2}{\pi T_c}.$$

5.31. Довести, що умова фазової рівноваги $\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$ еквівалентна умові рівності площ I та II (див. Рис. 5.1).

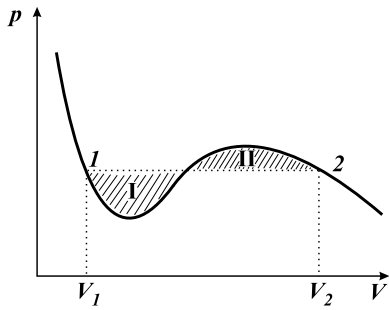


Рис. 5.1. Правило Максвелла.

5.32. (Р). Визначити критичні параметри для газу Ван дер Ваальса. Відповідь виразити через константи a і b .

Розв'язання

Критична точка визначається з системи рівнянь:

$$\begin{cases} p = p(V, T), \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0, \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0. \end{cases} \quad (5.1)$$

Використовуючи рівняння Ван дер Ваальса

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

обчислимо похідні:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T &= -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}, \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T &= \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4}. \end{aligned}$$

Таким чином, система (5.1) набуває вигляду:

$$\begin{cases} \frac{RT_k}{V_k-b} - \frac{a}{V_k^2} = p_k, \\ -\frac{RT_k}{(V_k-b)^2} + \frac{2a}{V_k^3} = 0, \\ \frac{RT_k}{(V_k-b)^3} - \frac{3a}{V_k^4} = 0. \end{cases} \quad (5.2)$$

З останніх двох рівнянь системи (5.2) випливає, що $V_k = 3b$, $T_k = \frac{8a}{27Rb}$. Підставляючи отриманий результат в перше рівняння (5.2), одержуємо: $p_k = \frac{a}{27b^2}$.

5.33. Визначити критичні параметри для газу, який описується рівнянням стану Берглю:

$$\left(p + \frac{a}{TV^2} \right) (V-b) = RT.$$

5.34. Визначити критичні параметри для газу, який описується рівнянням стану Дітерічі:

$$p(V - b) = RT \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right).$$

Відповідь: $V_k = 2b$, $T_k = \frac{a}{4Rb}$, $p_k = \frac{a}{4e^2b^2}$.

5.35. Визначити критичну температуру і критичний тиск для кисню. Постійні в рівнянні Ван дер Ваальса для кисню дорівнюють: $a = 1,5 \cdot 10^5 \text{ Па}\cdot\text{м}^6/\text{кмоль}^2$, $b = 3 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кмоль}$.

Відповідь: $T_k \approx 154 \text{ К}$, $p_k \approx 50 \text{ атм}$.

5.36. Обчислити коефіцієнти теплового розширення α_V та ізотермічної стискуваності κ_T газу Ван дер Ваальса в критичній точці.

Відповідь: $\alpha_V = \kappa_T = \infty$.

5.37. Використовуючи безрозмірні змінні $\tilde{V} = \frac{V}{V_c}$, $\tilde{p} = \frac{p}{p_c}$, $\tilde{T} = \frac{T}{T_c}$, записати рівняння Ван дер Ваальса в безрозмірній формі.

Відповідь: $\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{V}^2}\right)(3\tilde{V} - 1) = 8\tilde{T}$.

5.38. (P). Визначити критичні індекси α , β , δ і γ для газу Ван дер Ваальса.

Розв'язання

Будемо виходити з рівняння Ван дер Ваальса в безрозмірній формі

$$\left[\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{V}^2}\right][3\tilde{V} - 1] = 8\tilde{T}.$$

Запровадимо нові змінні

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{T - T_c}{T_c} = \tilde{T} - 1, \\ \kappa &= \frac{V - V_c}{V_c} = \tilde{V} - 1, \\ \pi &= \frac{p - p_c}{p_c} = \tilde{p} - 1. \end{aligned}$$

В нових змінних рівняння Ван дер Ваальса набуває вигляду

$$\left[(\pi + 1) + \frac{3}{(\kappa + 1)^2}\right][3(\kappa + 1) - 1] = 8(\tau + 1).$$

$$\pi = \frac{1}{2 + 7\kappa + 8\kappa^2 + 3\kappa^3}. \quad (5.1)$$

а). Критична ізотерма $T = T_c$.

На критичній ізотермі $\tau = 0$. Тому (5.1) набуває вигляду

$$\pi = \frac{-3\kappa^3}{2 + 7\kappa + 8\kappa^2 + 3\kappa^3} = -\frac{3}{2}\kappa^3 + O(\kappa).$$

При $\kappa \rightarrow 0$ функція $O(\kappa)$ є нескінченно малою вищого порядку ніж κ^3 .

Згідно з означенням, критичний індекс δ (ступінь критичної ізотерми) визначається із співвідношення

$$\pi \sim \kappa^\delta, \quad (\tau \rightarrow 0).$$

В нашому випадку маємо $\delta = 3$.

б). Ізотермічна стискуваність $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$.

Обчислимо похідну $\left(\frac{\partial \pi}{\partial \kappa} \right)_\tau$ при $\kappa = 0$.

З (5.1) одержуємо

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial \kappa} \right)_\tau = -6\tau, \quad \kappa = 0.$$

Згідно з означенням, критичний індекс γ (індекс ізотермічної стискуваності) визначається із співвідношення

$$\kappa_T \sim \tau^{-\gamma}, \quad (\kappa \rightarrow 0).$$

В нашому випадку маємо $\kappa_T \sim \left(\frac{\partial \pi}{\partial \kappa} \right)_\tau^{-1} \sim \tau^{-1}$. Тому

$$\gamma = 1.$$

в). Параметр порядку (різниця питомих об'ємів газу і рідини) $v_g - v_l$.

В нашому випадку параметр порядку можна виразити через змінну κ

$$v_g - v_l \sim \kappa_g - \kappa_l.$$

Для знаходження $\kappa_g - \kappa_l$ розкладемо (5.1) в ряд

$$\pi = 4\tau - 6\tau\kappa + 9\tau\kappa^2 - \frac{3}{2}\kappa^3 + \dots. \quad (5.2)$$

З правила рівності площ Максвелла випливає, що

$$\oint \tilde{v} d\tilde{p} = 0, \quad (5.3)$$

$$\tilde{p}(\tilde{v}_g) = \tilde{p}(\tilde{v}_l). \quad (5.4)$$

Звідси випливає, що

$$\int_{\tilde{v}_g}^{\tilde{v}_l} \tilde{v} d\tilde{p} = 0. \quad (5.5)$$

Враховуючи (5.2), із (5.4) знаходимо

$$4\tau - 6\tau\kappa_g + 9\tau\kappa_g^2 - \frac{3}{2}\kappa_g^3 = 4\tau - 6\tau\kappa_l + 9\tau\kappa_l^2 - \frac{3}{2}\kappa_l^3.$$

$$4\tau(|\kappa_l| + |\kappa_g|) + 6\tau(|\kappa_l|^2 - |\kappa_g|^2) + |\kappa_l|^3 + |\kappa_g|^3 = 0. \quad (5.6)$$

Розглянемо наслідок співвідношення (5.5).

З (5.2) випливає

$$d\tilde{p} = d\pi \approx -6\tau d\kappa + 18\tau\kappa d\kappa - \frac{9}{2}\kappa^2 d\kappa.$$

Таким чином, співвідношення (5.5) набуває вигляду

$$\int_{\kappa_g}^{\kappa_l} (\kappa + 1) \left(-6\tau + 18\tau\kappa - \frac{9}{2}\kappa^2 \right) d\kappa = 0. \quad (5.7)$$

Інтегруючи, отримуємо співвідношення

$$4\tau(|\kappa_l| + |\kappa_g|) + 4\tau(|\kappa_l|^2 - |\kappa_g|^2) + |\kappa_l|^3 + |\kappa_g|^3 = 0. \quad (5.8)$$

Рівняння (5.6) та (5.8) сумісні, якщо $|\kappa_l| = |\kappa_g|$. З врахуванням цього співвідношення з (5.8) одержуємо

$$|\kappa_l| = |\kappa_g| = 2|\tau|^{1/2}. \quad (5.9)$$

Згідно з означенням, критичний індекс β («швидкість» наближення до критичної точки вздовж лінії рівноваги, або показник порядку) визначається із співвідношення

$$\kappa_g - \kappa_l \sim |\tau|^\beta.$$

Таким чином, маємо $\beta = \frac{1}{2}$.

г). Стрибок теплоємності $C_v(T_c - 0) - C_v(T_c + 0)$.

Можна показати (L.E. REICHL. A Modern Course in Statistical Physics, ст. 112–114), що

$$C_v(T_c - 0) - C_v(T_c + 0) = \lim_{T \rightarrow T_c} \left\{ -\frac{T}{2} \left[\left(\frac{\partial p_g}{\partial v_g} \right)_T \left(\frac{\partial v_g}{\partial T} \right)_{\text{coex}}^2 - \left(\frac{\partial p_l}{\partial v_l} \right)_T \left(\frac{\partial v_l}{\partial T} \right)_{\text{coex}}^2 \right] \right\}.$$

Тут похідна з індексом *coex* (*coexistence*) означає, що вона береться вздовж кривої рівноваги фаз.

В попередньому пункті ми отримали, що $\kappa = \tilde{v} = \pm 2|\tau|^{1/2}$, тому

$$\left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right)_{\text{coex}} = \pm |\tau|^{-1/2}.$$

З (5.2) та (5.9) випливає

$$\left(\frac{\partial \tilde{p}_g}{\partial \tilde{v}_g} \right)_T = \left(\frac{\partial \tilde{p}_l}{\partial \tilde{v}_l} \right)_T = 6|\tau| - \frac{9}{2}\kappa^2 - 18\kappa|\tau| + \dots = -12|\tau| \pm O(|\tau|^{3/2}).$$

Враховуючи, що $\frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8}$, одержуємо

$$C_v(T_c - 0) - C_v(T_c + 0) = \frac{9}{2}R.$$

$$C_v(T_c - 0) - C_v(T_c + 0) \sim |\tau|^\alpha, \quad \tau \rightarrow 0.$$

В нашому випадку $\alpha = 0$.

Критичні індекси моделі Ван дер Ваальса мають вигляд $\alpha = 0$, $\beta = \frac{1}{2}$, $\gamma = 1$ та $\delta = 3$.

5.39. Теплоємність c_p в околі точки фазового переходу має логарифмічну особливість

$$c_p(\tau) = a \ln \tau + \dots, \quad \tau = \frac{T - T_c}{T_c}, \quad a - \text{const.}$$

Дослідити поведінку теплоємності c_v .

$$\text{Відповідь: } c_v \sim \begin{cases} -a \ln \tau, & \frac{d\tau(p)}{dp} = 0, \\ 0 & \frac{d\tau(p)}{dp} \neq 0. \end{cases}$$

5.40. Згідно з напівфеноменологічною теорією фазових переходів вільна енергія \mathcal{F} одиниці об'єму феромагнетика поблизу точки Кюрі T_c в зовнішньому полі \mathcal{H} має вигляд

$$\mathcal{F}(T, \mathcal{H}, \sigma) = \mathcal{F}_0(T) + a(T - T_c)\sigma^2 + b\sigma^4 - \mu\mathcal{H}\sigma,$$

де σ — параметр порядку, який визначається з умови мінімуму вільної енергії, величини a , b , μ — константи. Дослідити особливості теплоємності, намагніченості і сприйнятливості, пов'язаних з наявністю в системі впорядкування σ . Встановити для цих величин критичні індекси.

Додаток

Одиниці виміру термодинамічних величин

1) Тиск

В системі одиниць СІ тиск вимірюється в *паскалях* (Па):

$$1 \text{ Па} = \frac{1 \text{ Н}}{1 \text{ м}^2} = 1 \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}^2}.$$

Зрозуміло, що

$$1 \text{ Па} = 10 \frac{\text{г}}{\text{см} \cdot \text{с}^2}.$$

Іншими одиницями вимірювання тиску є *міліметр ртутного стовпа* (мм рт. ст.) та *атмосфера* (атм).

$$1 \text{ мм рт. ст.} = 9,8 \frac{\text{м}}{\text{с}^2} \cdot 13600 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot 10^{-3} \text{ м} = 133,28 \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}^2} = 133,28 \text{ Па}.$$

$$1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.} = 101 \cdot 10^3 \text{ Па} = 101 \text{ кПа}.$$

2) Температура

Температура вимірюється в *градусах*. Шкала Цельсія визначається температурою кипіння води при тискові 1 атм і температурою її замерзання при тому ж тискові. Перша береться за 100 градусів, друга — за 0. Шкала Кельвіна фіксується умовою: температура потрібної точки води дорівнює 273,16 К. Між цими шкалами існує зв'язок

$$T = 273,15 + t,$$

де температура T вимірюється в градусах Кельвіна (К), а t — в градусах Цельсія ($^{\circ}\text{C}$).

3) Кількість тепла

Кількість тепла вимірюють в *калоріях* (кал). За одну калорію обрали кількість тепла, яку потрібно надати одному граміві води при температурі $19,5^{\circ}\text{C}$, щоб нагріти його на один градус, тобто до $20,5^{\circ}\text{C}$.

Оскільки тепло переходить в роботу, його можна вимірювати в одиницях роботи — *джоулях* (Дж). Маємо зв'язок

$$1 \text{ кал} = 4190 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{градус}} \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot 1 \text{ градус} = 4,19 \text{ Дж}.$$

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] *И.П. Базаров*. Термодинамика. — М.: Высшая Школа, 1991.
- [2] *А.В. Свідзинський*. Лекції з термодинаміки. — Луцьк: Вежа, 1999.
- [3] *Р. Кубо*. Термодинамика. — М.: Мир, 1967.
- [4] *Ф.Г. Серова, А.А. Янжина*. Сборник задач по термодинамике. — М.: Просвещение, 1976.
- [5] Сборник задач по общему курсу физики. Термодинамика и молекулярная физика. Под ред. Д.В. Сивухина — М.: Наука, 1976.
- [6] *Yung-Kuo Lim*. Problems and solutions on thermodynamics and statistical mechanics. — Singapore: World Scientific Publishing, 1990.
- [7] *L.E. Reichl*. A Modern Course in Statistical Physics. — New York: John Wiley & Sons, 1998.
- [8] *M Kaufman*. Principles of Thermodynamics. — New York: Marcel Dekker, 2001.

Шигорін Павло Павлович

Задачі з термодинаміки

Методичні рекомендації

Друкується в авторській редакції

Верстка *П. П. Шигорін*

Підп. до друку 19.01.2009. Формат 60 × 84 1/16. Папір офс. Гарн. Таймс. Друк цифровий. Обсяг 4,18 ум. друк. арк., 3,42 обл.-вид. арк. Наклад 100 пр. Зам. 2137. Редакційно-видавничий відділ «Вежа» Волинського національного університету ім. Лесі Українки (43025, м. Луцьк, просп. Волі, 13). Друк – РВВ «Вежа» ВНУ ім. Лесі Українки (43025, м. Луцьк, просп. Волі, 13). Свідоцтво Держ. комітету телебачення та радіомовлення України ДК №3156 від 04.04.2008 р.