

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Физический факультет

Т. Л. Ткаченко, В.И. Яковлева

**Решение задач по физике
(Термодинамические функции)**

Учебно-методическое пособие для студентов физического факультета.

Санкт-Петербург

2021

Печатается по решению Ученого совета физического факультета

Санкт-Петербургского государственного университета

Протокол № от

Рецензенты:

Войтылов Владислав Викторович, д. ф.-м. н., профессор кафедры молекулярной биофизики и физики полимеров,

Пулькин Сергей Александрович, д. ф.-м. н., профессор кафедры общей физики – 1.

Авторы:

Ткаченко Татьяна Леонидовна, старший преподаватель кафедры общей физики – 1,

Яковлева Вера Ивановна, доцент кафедры общей физики – 1.

**РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПО ФИЗИКЕ
(ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ)**

Учебно-методическое пособие «Решение задач по физике (Термодинамические функции)», СПб., 2021.

Учебно-методическое пособие представляет собой разбор решения ряда задач по курсу «Термодинамика и молекулярная физика», который изучается студентами во 2-м семестре бакалавриата по образовательным программам СПбГУ «Физика», «Прикладная физика и математика», «Инженерно-ориентированная физика», «Электромагнитные и акустические процессы». В пособии приводится ход решения задач и обсуждается физический смысл полученных результатов.

Введение.

Термодинамическая система – это система большого числа частиц, отделенная от окружающей среды реальной или мысленной поверхностью. В качестве частиц могут выступать молекулы, атомы, ионы, физические тела, размеры которых малы по сравнению с размерами системы. Гомогенная термодинамическая система – это система, состоящая из одинаковых частиц. Гетерогенная термодинамическая система включает в свой состав разные частицы. Термодинамические системы могут обмениваться между собой частицами и энергией. Если система обменивается с окружающей её средой веществом и энергией, то это открытая термодинамическая система, а если она обменивается только энергией, то это закрытая термодинамическая система. Изолированная термодинамическая система – это физическая система, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом ни частицами.

Состояние термодинамической системы (равновесное) можно охарактеризовать параметрами и функциями состояния. Термодинамические параметры – это объем, давление, температура, число частиц и другие макроскопические параметры, которые, как правило, могут быть измерены экспериментально. Они характеризуют систему в целом, а не входящие в неё частицы. Функция состояния термодинамической системы зависит от термодинамических параметров, имеет определенное значение при заданном состоянии системы, независимо от того, каким путем система оказалась в данном состоянии. Приращение функции состояния в каком-либо процессе определяется только конечным и начальным состояниями системы. В данном пособии при решении задач используются четыре важнейшие функции состояния: внутренняя энергия U , энтальпия I , свободная энергия Ψ и функция Гиббса Φ . Каждая из этих функций имеет размерность энергии, и убыль каждой из них определяет максимальную работу, которую может совершить система в определенных условиях.

Любая функция состояния является однозначной функцией только двух параметров. В общем случае функция состояния может быть записана как $f(x,y)$, где x и y – выбранные параметры системы. Полный дифференциал функции $f(x,y)$ будет выглядеть следующим образом:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy.$$

Если частные производные функции $f(x,y)$ по выбранным переменным x и y определяют параметры системы, то эти переменные называют *естественными переменными* этой функции состояния. Функции состояния, определяемые через свои естественные переменные, принято называть *термодинамическими потенциалами*.

Кроме уравнений состояния существует еще основное термодинамическое тождество, которое связывает энтропию S с параметрами p , V , T и внутренней энергией. В системах, которые могут обмениваться теплом с окружающими телами, необратимые процессы, происходящие в системе сами по себе, могут идти только в сторону уменьшения соответствующей функции состояния.

Основные законы и формулы.

- Уравнение состояния идеального газа:

$$PV = \nu RT = \frac{m}{\mu} RT,$$

где ν – число молей газа, m – масса газа, μ – молярная масса газа, P и V – давление и объем данной массы газа, T – термодинамическая температура газа, R – универсальная газовая постоянная.

- Первое начало термодинамики в дифференциальной форме:

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

или

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

Здесь dU – дифференциал внутренней энергии, являющейся функцией состояния системы, δQ – элементарное количество тепла, полученное системой от внешних тел, δA – элементарная работа, совершенная системой. Символ δ используется для того, чтобы подчеркнуть, что элементарное количество тепла или элементарная работа не являются дифференциалами функций состояния, в отличие от внутренней энергии.

- Изменение dU внутренней энергии ν молей идеального газа, вызванное изменением температуры dT :

$$dU = \nu C_V dT.$$

- Изменение энтропии dS , являющейся функцией состояния:

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

- Молярные теплоёмкости газов при постоянном объёме C_V и постоянном давлении C_p :

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \quad \text{и} \quad C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p.$$

- Основное термодинамическое тождество:

$$TdS = dU + pdV.$$

$$dU = TdS - pdV.$$

• Термодинамические функции (имеют размерность энергии) определяются как:

$$\begin{cases} I = U + pV, \\ \Psi = U - TS, \\ \Phi = \Psi + pV, \end{cases}$$

где величину I называют *энтальпией*, Ψ – *свободной энергией*, Φ – *функцией Гиббса*.

Задача 1.

Написать связь дифференциалов различных функций состояния системы с дифференциалами их естественных переменных.

Решение.

Рассмотрим выражение для энтальпии:

$$I = U + pV. \quad (1.1)$$

Тогда полный дифференциал энтальпии будет выглядеть следующим образом:

$$dI = \underbrace{dU + pdV}_{TdS} + Vdp. \quad (1.2)$$

$$\underline{dI = TdS + Vdp.} \quad (1.3)$$

Так как $TdS = \delta Q$, то при постоянном давлении $dI = \delta Q$. Отсюда видно, что энтальпия, это такая функция состояния, приращение которой в квазистатическом процессе при постоянном давлении дает количество теплоты, полученное системой. По этой причине энтальпию называют также *тепловой функцией* или *теплосодержанием* [1].

Особенно важное значение в термодинамике имеют две функции состояния – свободная энергия Ψ и функция Гиббса Φ :

$$\Psi = U - TS. \quad (1.4)$$

$$\Phi = \Psi + pV. \quad (1.5)$$

Запишем выражение для полного дифференциала свободной энергии:

$$d\Psi = \underbrace{dU - TdS}_{-pdV} - SdT = -SdT - pdV. \quad (1.6)$$

$$\underline{d\Psi = -SdT - pdV.} \quad (1.7)$$

При изотермическом процессе $dT = 0$, следовательно, $d\Psi = -pdV = -\delta A$ и

$$A = \Psi_1 - \Psi_2. \quad (1.8)$$

Отсюда следует, что свободная энергия есть функция состояния системы, убыль которой в квазистатическом изотермическом процессе дает работу, произведенную системой.

Запишем выражение для полного дифференциала функции Гиббса:

$$d\Phi = d\Psi + pdV + Vdp = -SdT - pdV + pdV + Vdp = -SdT + Vdp, \\ \underline{d\Phi = -SdT + Vdp.} \quad (1.9)$$

Итак, мы получили, что естественными переменными энтальпии являются энтропия и давление; для свободной энергии – температура и объем, а для функции Гиббса – температура и давление.

Задача 2.

Найти связь между частными производными функций состояния – внутренней энергии, энтальпии, свободной энергии и функции Гиббса по своим естественным переменным с параметрами системы: V , T , P и S .

Решение.

Для решения задачи воспользуемся основным термодинамическим тождеством и результатами (см. формулы (1.3), (1.7) и (1.9)), полученными в предыдущей задаче. Итак, для дифференциалов рассматриваемых функций состояния можно записать следующие соотношения:

$$\underline{dU = TdS - pdV; \Rightarrow U = U(S, V) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV;}$$

$$\underline{dI = TdS + Vdp; \Rightarrow I = I(S, p) \Rightarrow dI = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_S dp;}$$

$$\underline{d\Psi = -SdT - pdV; \Rightarrow \Psi = \Psi(T, V) \Rightarrow d\Psi = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_T dV;}$$

$$\underline{d\Phi = -SdT + Vdp; \Rightarrow \Phi = \Phi(T, p) \Rightarrow d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T dp.}$$

Из приведенных формул следуют соотношения:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V; \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S; \quad (2.1)$$

$$T = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_p; \quad V = \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_S; \quad (2.2)$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V; \quad p = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_T; \quad (2.3)$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p; \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T. \quad (2.4)$$

Окончательно, получили связь частных производных функций состояния с параметрами системы. Следует подчеркнуть, что производные берутся по естественным переменным функций состояния. Ещё раз напомним, что функции состояния, выраженные через свои естественные переменные, называются термодинамическими потенциалами.

Сделаем еще одно важное замечание. Соотношения

$$\begin{aligned} U &= U(S, V), \\ I &= I(S, p), \\ \Psi &= \Psi(T, V), \\ \Phi &= \Phi(T, p) \end{aligned}$$

называют каноническими уравнениями состояния вещества [1]. Они были систематически введены в термодинамику Гиббсом. Гиббс отметил, что каждое из канонических уравнений состояния дает более богатую информацию о свойствах вещества, чем термическое или калорическое уравнения состояния в отдельности.

Задача 3.

Выразить внутреннюю энергию системы через термодинамический потенциал Гиббса и его частную производную по температуре.

Решение.

Запишем следующее выражение для внутренней энергии:

$$\Psi = U - TS; \Rightarrow U = \Psi + TS.$$

Используя (2.3) $S = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V$, получаем:

$$\underline{U = \Psi - T \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V}. \quad (3.1)$$

Задача 4.

Найти связь между энтальпией системы, потенциалом Гиббса и его производными.

Решение.

Запишем потенциал Гиббса согласно его определению и проведем преобразования:

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

Учтем, что $S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p$ (см. формулу (2.4)),

и тогда получим требуемое соотношение:

$$I = \Phi - T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p. \quad (4.1)$$

Уравнения (3.1) и (4.1) называются уравнениями Гиббса-Гельмгольца [1,2]. Использование этих уравнений может оказаться весьма полезным при решении различных задач по термодинамике. Приведем пример.

Часто бывает легко найти свободную энергию Ψ с точностью до слагаемого, зависящего только от температуры. Это можно сделать, вычислив изотермическую работу (1.8), совершенную системой.

Тогда формула (3.1) позволяет с той же неопределенностью найти внутреннюю энергию системы. Если известна функция $U = U(S, V)$, то дифференцированием ее по S и V (2.1) можно найти температуру и давление системы, то есть получить полные сведения о ее термических свойствах. Затем по формуле $\delta Q = dU + pdV$ можно найти δQ и соответствующие теплоемкости, то есть получить полные сведения также и о калорических свойствах системы. То же самое можно сделать с помощью любого из оставшихся трех канонических уравнений состояния.

Задача 5.

Доказать соотношения Максвелла.

Решение.

Вернемся к соотношениям (2.1) $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ и $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ и проведем дифференцирование:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V};$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}.$$

Исходя из известной теоремы анализа о перемене порядка дифференцирования, получим:

$$\underline{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V}. \quad (5.1)$$

Аналогичную процедуру применяем к соотношениям (2.2):

$$T = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_p \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{\partial^2 I}{\partial p \partial S};$$

$$V = \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_S \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \frac{\partial^2 I}{\partial S \partial p}.$$

Тогда

$$\underline{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p}. \quad (5.2)$$

Также поступаем с соотношениями (2.3):

$$S = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial^2 \Psi}{\partial V \partial T};$$

$$p = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\partial^2 \Psi}{\partial T \partial V};$$

$$\underline{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}. \quad (5.3)$$

И, наконец, с соотношениями (2.4):

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \partial T};$$

$$V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial p};$$

$$\underline{\underline{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}}. \quad (5.4)$$

Итак, получили четыре соотношения (5.1-5.4), связывающие частные производные одних параметров по другим между собой. Эти соотношения называются соотношениями взаимности или *соотношениями Максвелла* [1,2]. Они часто используются при выводе различных соотношений между

величинами, характеризующими термодинамические равновесные состояния системы.

Задача 6.

Пользуясь соотношениями Максвелла, найти частную производную энергии по объему при постоянной температуре и частную производную энтальпии по давлению при постоянной температуре.

Решение.

При решении используем основное термодинамическое тождество:

$$TdS = dU + pdV. \quad (6.1)$$

Рассмотрим квазистатический изотермический процесс при бесконечно малом изменении объема на величину dV и поделим выражение (6.1) на dV :

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

Используя соотношение Максвелла (5.4) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, находим

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

Мы получили соотношение, которое дает возможность определить зависимость внутренней энергии от объема.

Для получения следующего соотношения рассмотрим квазистатический изотермический процесс при бесконечно малом изменении давления и поделим выражение (1.3) для полного дифференциала энтальпии $dI = TdS + Vdp$ на dp :

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V.$$

Используя соотношение Максвелла (5.3) $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, находим:

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

Это соотношение может быть использовано при изучении теплоемкости вещества – C_p .

Задача 7.

Используя понятие энтропии и соотношения Максвелла, получить выражение для разности теплоемкостей $C_p - C_v$.

Решение.

Для получения искомого выражения будем определять теплоемкости C_p и C_v как производные от энтропии S :

$$\begin{aligned} \delta Q &= C dT = T dS. \\ C_p &= \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad C_v = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v. \\ C_p - C_v &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \right]. \end{aligned} \quad (7.1)$$

Энтропия – это функция, у которой естественными параметрами являются температура и объем $S = S(T, V)$, поэтому полный дифференциал энтропии равен:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV. \quad (7.2)$$

Рассмотрим квазистатический изобарический процесс, при котором температура меняется на бесконечно малую величину dT , и поделим выражение (7.2) на dT (принимая объем, как функцию от температуры):

$$\underline{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (7.3)$$

Подставим в (7.1) выражение (7.3) Тогда получим:

$$C_p - C_v = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \right] = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Используя соотношение Максвелла (5.3) $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$, окончательно получаем:

$$\underline{C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}.$$

Полученная формула дает возможность определить разность теплоемкостей в том случае, если уравнение состояния известно либо в аналитическом виде, либо в виде таблиц, связывающих параметры системы

между собой. Можно отметить, что эта разность равна универсальной газовой постоянной R только для идеального газа.

Задача 8.

Доказать соотношения:

1. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S - p.$
2. $\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T = -C_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S + V.$

Решение.

1. При решении используем основное термодинамическое тождество:

$$\underline{dU = TdS - pdV.} \quad (8.1)$$

Рассмотрим квазистатический изотермический процесс при бесконечно малом изменении объёма и поделим выражение (8.1) на dV :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p. \quad (8.2)$$

Величины S, V и T связаны функциональным соотношением $f(S, V, T)=0$. Из него следует

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -1; \Rightarrow \quad (8.3)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S; \quad (8.4)$$

$$C_V = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V. \quad (8.5)$$

Подставим выражение для теплоемкости (8.5) в соотношение (8.4):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = - \frac{C_V}{T} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S. \quad (8.6)$$

Далее, подставим выражение (8.6) в соотношение (8.2):

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

Таким образом, после проведенных подстановок доказано первое соотношение.

2. Аналогично доказывается и второе соотношение.

$$\begin{aligned} dI &= TdS + Vdp; \\ \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T &= T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V; \end{aligned}$$

$$f(S, p, T) = 0 \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p &= -1; \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S. \end{aligned}$$

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

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

$$\underline{\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T = -C_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S + V.}$$

После выполненных подстановок доказано второе соотношение.

Задача 9.

Доказать соотношения:

$$1. \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V.$$

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

Решение.

Представленные соотношения будут использоваться при решении достаточно важных и интересных задач №10 и №11.

1. Как уже отмечалось, величины S, V и T связаны функциональным соотношением $f(S, V, T)=0$. Из него следует:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -1; \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S.$$

Учитывая (8.5), получим $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{c_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$. (9.1)

Используем соотношение Максвелла (5.1) $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$, подставляем в (9.1) и получаем:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{c_V}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \quad (9.2)$$

Перепишем соотношение (9.2) и подставим в него соотношение Максвелла (5.3) $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$:

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

Таким образом, доказали первое соотношение:

$$\underline{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{c_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}. \quad (9.3)$$

2. Доказательство строится аналогичным образом, но теперь нас интересуют параметры S, p и T , которые связаны функциональным соотношением $f(S, p, T)=0$. Из него следует:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = -1.$$

Отсюда:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S.$$

Учитывая, что $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$, можно написать:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S. \quad (9.4)$$

Используем соотношение Максвелла (5.2) $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$ и подставим его в (9.4):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p. \quad (9.5)$$

Перепишем соотношение (9.5):

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

и подставим в него соотношение Максвелла (5.4) в виде:

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

Тогда

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

Таким образом, доказано второе соотношение:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p. \quad (9.6)$$

Задача 10.

Показать, что при квазистатическом расширении физически однородного тела при постоянном давлении его энтропия возрастает, если температурный коэффициент расширения положителен, и убывает, если этот коэффициент отрицателен.

Решение.

По определению температурный коэффициент расширения при постоянном давлении есть $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

Если $\alpha > 0$, то и $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p > 0$. Следовательно, и $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p > 0$.

Используя соотношение (9.6): $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{T} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$ получаем $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p > 0$.

Тогда, если $dV > 0$, то $dS > 0$, следовательно, энтропия увеличивается.

Если же $\alpha < 0$, то $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p < 0$, соответственно, и $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p < 0$.

Тогда из (9.6) получаем $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p < 0$. Этот результат говорит о том, что при отрицательном температурном коэффициенте расширения энтропия уменьшается при увеличении объёма.

Задача 11.

Показать, что при квазистатическом увеличении давления на физически однородное тело при постоянном объёме его энтропия возрастает, если температурный коэффициент давления положителен, и убывает, если этот коэффициент отрицателен.

Решение.

Определим температурный коэффициент давления следующим образом:

$$\lambda = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

Тогда, если $\lambda > 0$, то и $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V > 0$, следовательно, и $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V > 0$.

Используя выражение (9.3) $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{c_V}{T} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$, получаем следующий результат:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V > 0.$$

Из этого можно заключить, что энтропия возрастает с увеличением давления.

Если $\lambda < 0$, то $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V < 0$ и, соответственно, $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V < 0$.

Учитывая (9.3) получим $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V < 0$, что говорит об уменьшении энтропии с увеличением давления.

Задача 12.

Доказать следующие термодинамические соотношения:

$$1. \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (12.1)$$

$$2. \quad \left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \quad (12.2)$$

$$3. \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (12.3)$$

$$4. \quad \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_V = C_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (12.4)$$

$$5. \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S. \quad (12.5)$$

$$6. \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2. \quad (12.6)$$

$$7. \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{c_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2. \quad (12.7)$$

Решение.

1. Рассмотрим квазистатический изотермический процесс. Воспользуемся термодинамическим тождеством (8.1) $dU = TdS - pdV$ и поделим левую и правую его части на dp :

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

Используем соотношение Максвелла (5.4):

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

И получаем выражение (12.1), которое требовалось доказать:

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

2. Рассмотрим квазистатический изотермический процесс, воспользуемся выражением для полного дифференциала энтальпии (1.3) $dI = TdS + Vdp$ и поделим левую и правую части выражения (1.3) на dV :

$$\left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T.$$

Используем соотношение Максвелла (5.3):

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

И получаем выражение (12.2), которое и требовалось доказать:

$$\underline{\left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T.}$$

3. Для получения следующего термодинамического тождества используем выражение для внутренней энергии dU :

$$dU = \delta Q - p dV.$$

Поделим левую и правую части уравнения на dT . Тогда в условиях изобарического процесса можно написать:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Таким образом, получаем выражение (12.3):

$$\underline{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.}$$

4. Рассмотрим выражение для полного дифференциала энтальпии dI (1.3) и поделим его левую и правую части на dT при условии сохранения объёма:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

Отсюда получаем выражение (12.4), которое и требовалось доказать:

$$\underline{\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_V = C_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.}$$

5. Используем функциональную связь между величинами S , p и T . Тогда можно записать

$$\begin{cases} f(S, p, T) = 0. \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = -1. \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S. \end{cases}$$

Воспользуемся соотношением Максвелла (5.4) $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ и известной формулой:

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

Делаем соответствующие подстановки и получаем:

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

Таким образом, доказано соотношение (12.5):

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

6. Воспользуемся функциональной связью $V = V(p, T)$ и запишем выражение для полного дифференциала:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT.$$

Рассмотрим квазистатический адиабатический процесс ($S = const$) и поделим левую и правую часть равенства на dp :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S.$$

Используем соотношение Максвелла (5.2) $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$ и перепишем предыдущее выражение:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p.$$

Учитывая, что:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$$

и, соответственно, $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, подставляем в исходное равенство и получаем то, что и требовалось доказать, соотношение (12.6):

$$\underline{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2.}$$

7. Рассмотрим функциональную связь:

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

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT.$$

Рассмотрим квазистатический адиабатический процесс ($S=const$) с бесконечно малым изменением объёма dV и поделим на величину этого объёма dV :

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

Используем соотношения Максвелла (5.1) $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$ и выражение для $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{c_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$. Последнее можно переписать в таком виде:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{c_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

Окончательно получаем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{c_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2.$$

Таким образом, доказано равенство (12.7):

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

Задача 13.

Показать, что при квазиклассическом адиабатическом расширении тела его температура понижается, если температурный коэффициент давления положителен, и повышается, если этот коэффициент отрицателен.

Решение.

Величины T, V, S связаны функциональным соотношением $f(T, V, S) = 0$. Следовательно:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -1.$$

Отсюда:

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

Используя равенство $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} C_V$ и соотношение Максвелла (5.3) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, получаем:

$$\underline{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}. \quad (13.1)$$

Запишем выражение для температурного коэффициента давления:

$$\lambda = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

Если $\lambda > 0$, то и $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V > 0$. Следовательно, из (13.1) $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S < 0$.

Тогда, если объём увеличивается ($dV > 0$), температура понижается ($dT < 0$).

Если $\lambda < 0$, то и $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V < 0$. Тогда и $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S > 0$.

Отсюда следует, что при увеличении объёма ($dV > 0$) температура повышается ($dT > 0$).

Задача 14.

Показать, что при квазистатическом адиабатическом уменьшении давления на тело его температура понижается, если коэффициент расширения положителен, и повышается, если этот коэффициент отрицателен.

Решение.

Параметры T, p, S связаны функциональным соотношением $f(T, p, S) = 0$. Следовательно,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p &= -1. \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T. \end{aligned}$$

Учитывая, что $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} C_p$, и, соответственно, $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_p = \frac{T}{C_p}$, и используя соотношение Максвелла (5.4) $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, получаем:

$$\underline{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}. \quad (14.1)$$

Коэффициент объемного расширения равен:

$$\lambda = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Тогда, если $\lambda > 0$, то и $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p > 0$, а из (14.1) вытекает, что $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S > 0$. Тогда можно утверждать, что при адиабатическом уменьшении давления ($dp < 0$) температура должна понижаться ($dT < 0$).

Если же $\lambda < 0$, то и $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p < 0$. И тогда $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S < 0$, что говорит о том, что при квазистатическом адиабатическом уменьшении давления в этом случае температура повышается ($dT > 0$).

Задача 15.

Найти связь между адиабатической $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$ и изотермической $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ сжимаемостями изотропного вещества.

Решение.

Запишем выражения для адиабатической $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$ и изотермической $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ сжимаемостей через произведение частных производных:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S, \\ \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T. \end{aligned}$$

Применим соотношения Максвелла:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V, & \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p, & \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \end{cases}$$

Тогда получим следующие уравнения:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p. \quad (15.1)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (15.2)$$

Разделим соотношение (15.1) на (15.2). Тогда получим:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S / \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right] \left[\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \right].$$

Дифференцирование в первой квадратной скобке производится при постоянном объеме V , а во второй – при постоянном давлении p . Поэтому на основании правила дифференцирования сложной функции и использования выражений для

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \text{ и } C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \text{ получаем:}$$

$$\frac{(\partial V / \partial p)_S}{(\partial V / \partial p)_T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{C_V}{C_p} = \frac{1}{\gamma}.$$

Задача 16.

Найти связь между адиабатическим K_S и изотермическим K_T модулями объёмного сжатия физически однородного и изотропного вещества.

Решение.

По определению модули объёмного адиабатического и изотермического сжатия могут быть записаны следующим образом:

$$K_S = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S ;$$

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

Преобразуем производную $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$ в выражении для адиабатического модуля объёмного сжатия. Известно, что при прохождении адиабатического процесса энтропия S остается постоянной. Тогда её полный дифференциал равен нулю. Запишем выражения для полного дифференциала функции S в двух случаях: когда её независимыми переменными являются параметры p и T , а в другом случае - V и T .

$$dS(p, T) = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT.$$

$$dS(V, T) = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT.$$

Приравнивая эти равенства нулю, получаем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p. \quad (16.1)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T. \quad (16.2)$$

Преобразуем производную $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$ в выражении для адиабатического модуля объёмного сжатия:

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

И подставим в полученное равенство соотношения (16.1) и (16.2).

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\right] \left[\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right].$$

В правой части второй сомножитель полученного равенства преобразуется к виду $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$, который с точностью до множителя совпадает с модулем объёмного изотермического сжатия K_T . Первый сомножитель этого равенства можно преобразовать следующим образом:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T(\partial S/\partial T)_p}{T(\partial S/\partial T)_V} = \frac{(\delta Q/dT)_p}{(\delta Q/dT)_V} = \frac{C_p}{C_V} = \gamma.$$

Отсюда

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

Таким образом, адиабатический модуль всестороннего сжатия в γ раз больше изотермического модуля:

$$K_S = \gamma K_T.$$

Задача 17.

Физически однородное и изотропное вещество расширяется (или сжимается) адиабатически и квазистатически от давления P_1 до давления P_2 . Найти изменение его температуры $T_2 - T_1$ в этом процессе.

Решение.

При проведении квазистатического адиабатического процесса энтропия не изменяется, а, следовательно, её приращение в ходе такого процесса равно

нулю. Считаем энтропию функцией двух независимых переменных P и T . Тогда можно записать:

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \Delta p + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \Delta T = 0.$$

Сделаем простые преобразования и запишем:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{T\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}.$$

Используем соотношение Максвелла (5.4) $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ и тогда выражение (17.1) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Delta p + \frac{C_p}{T} \Delta T &= 0. \\ \frac{\Delta T}{\Delta p} &= \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \end{aligned}$$

Для конечного процесса проводим интегрирование:

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp.$$

Полученный результат позволяет заключить, что при проведении квазистатического адиабатического процесса расширения физически однородного тела ($P_2 < P_1$) его температура падает, а при процессе сжатия ($P_2 > P_1$) температура тела увеличивается.

Задачи, рекомендуемые по этой теме для самостоятельного решения:

[3]: 244, 245, 249, 250, 252, 253, 254, 255.

Литература.

1. Д. В. Сивухин. Общий курс физики. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика, М., Наука, Физматлит, 1990, 591 с.
2. М.С. Фриш, В.И. Яковлева. Молекулярная физика. Элементы термодинамики и статистики (Конспект лекций) КМУООУП физ.фак-та СПбГУ, 2007, 215с. ISBN 979-5-98340-167-8
3. Сборник задач по общему курсу физики. Термодинамика и молекулярная физика. Под ред. Д. В. Сивухина, М., Наука, 1976, 207с.