

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Физический факультет

Ю.Э. Скобло, Т.Л. Ткаченко

**РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПОВЫШЕННОЙ СЛОЖНОСТИ ПО
ТЕРМОДИНАМИКЕ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКЕ**

Санкт-Петербург
2021

УДК 536.4
ББК 22.365

*Печатается по решению Учебно-методической комиссии по УГСН 03.00.00 Физика и астрономия и по УГСН 14.00.00 Ядерная энергетика и технологии
Санкт-Петербургского государственного университета от 20 февраля 2021 года
05/2.1/03-03-02-Выпуска-6 от 04.03.2021*

Рецензенты:

Ионих Юрий Зиновьевич, д. ф.-м. н., профессор кафедры оптики

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

Ю.Э. Скобло, Т.Л. Ткаченко

Решение задач повышенной сложности по термодинамике и молекулярной физике.

Учебно-методическое пособие. ООО «СБОРКА» СПб., 2021. 44 с.

ISBN 978-5-85263-190-

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.

ISBN 978-5-85263-190-

© Ю.Э. Скобло, Т.Л. Ткаченко

Введение.

Данное методическое пособие предназначено для студентов первого курса бакалавриата физического факультета СПбГУ, обучающихся по образовательным программам: «Физика», «Прикладная физика и математика», «Инженерно-ориентированная физика», «Электромагнитные и акустические процессы». Содержание пособия опирается на материал лекций по курсу «Термодинамика и молекулярная физика». Программа данной дисциплины включает в себя не только изучение физических законов, но и освоение методов применения этих законов к решению конкретных задач. В пособии приведено решение ряда задач, сложность которых можно считать несколько выше средней.

При решении большинства задач используется метод якобианов. Данный метод обладает высокой универсальностью и позволяет существенно упростить и стандартизировать математические преобразования выражений, содержащих частные производные. Авторы считают, что практика использования метода якобианов может оказаться полезной как при освоении курса «Термодинамика и молекулярная физика», так и других учебных дисциплин.

Для успешного освоения материала принципиально важно, чтобы студенты подвергали осмыслению сам ход решения задачи и его результат. Решения задач, как правило, сопровождаются комментариями, обращенными главным образом на раскрытие физического смысла итоговых формул и полученных численных значений.

Обозначения используемых физических величин и основные уравнения

T – термодинамическая температура (единица измерения 1 Кельвин = 1 К);

p – давление газа (СИ: 1 Паскаль = 1 Па = 1 Н/м², СГС: 1 дина/см²);

V – объем, занимаемый газом (СИ: 1 м³, СГС: 1 см³);

m – масса вещества (СИ: 1 кг, СГС: 1 г);

μ – масса одного моля вещества (молярная масса);

$N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число частиц в одном моле (число Авогадро);

$\nu = \frac{m}{\mu}$ – число молей вещества, имеющего массу m ;

Q – количество тепла, полученное системой (или отданное ею) (СИ: 1 Джоуль = 1 Дж = 1 кг·м²/с² = 1 Н·м, СГС: 1 эрг = 1 г·см²/с² = 1 дин·см);

A – работа системы (СИ: 1 Дж, СГС: 1 эрг);

U – внутренняя энергия системы (СИ: 1 Дж, СГС: 1 эрг);

ΔU – изменение внутренней энергии системы;

C_V – молярная теплоемкость при постоянном объеме (СИ: 1 Дж/(моль·К), СГС: 1 эрг/(моль·К));

C_p – молярная теплоемкость при постоянном давлении (СИ: 1 Дж/(моль·К), СГС: 1 эрг/(моль·К));

$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К = $1.38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К – постоянная Больцмана;

$R = k_B N_A = 8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ – молярная газовая постоянная (универсальная газовая постоянная).

$pV = \nu RT$ – уравнение состояния идеального газа.

$\left(p + \nu^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT$ – уравнение Ван-дер-Ваальса состояния реального газа.

b – параметр уравнения Ван-дер-Ваальса, определяющийся сортом газа, равный учетверенному объему молекул одного моля (единица измерения 1 м³/моль);

a – параметр уравнения Ван-дер-Ваальса, определяющийся сортом газа, обусловленный силами взаимного притяжения молекул, равный внутреннему

давлению, умноженному на квадрат объема одного моля реального газа (единица измерения $1 \text{ Н} \cdot \text{м}^4 / \text{моль}^2$);

При численном решении, как правило, используется система СИ.

Полезные математические формулы.

Полный дифференциал функции $f(x, y)$ от двух переменных x и y :

$$df(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy. \quad (0.1)$$

Символ $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$ означает частную производную от функции $f(x, y)$ по аргументу x при постоянном значении y .

В математическом анализе доказывается, что, если y функции $f(x, y)$ смешанные производные второго порядка $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$, $\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$ непрерывны, то они равны:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}. \quad (0.2)$$

Частные производные могут быть представлены в виде определителей Якоби (якобианов):

$$\frac{\partial(u(x, y), v(x, y))}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x. \quad (0.3)$$

$$\frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \cdot 1 - 0 \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y. \quad (0.4)$$

Якобианы обладают очевидным свойством:

$$\frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(u, y)}{\partial(y, x)} = \frac{\partial(y, u)}{\partial(y, x)}. \quad (0.5)$$

В математике доказывается, что якобианы можно сокращать, как дроби:

$$\frac{\partial(u, y)}{\partial(t, z)} \cdot \frac{\partial(t, z)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)}. \quad (0.6)$$

Используя свойства якобианов, можно показать, что из основного термодинамического тождества: $dU = TdS - pdV$ следует равенство:

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} = 1, \quad (0.7)$$

выражающее равенство элементов площадей $dT dS$ и $dp dV$ при переходе от системы термодинамических координат T, S к системе термодинамических координат p, V .

Из основного термодинамического тождества и из того, что dU – полный дифференциал, следует, что: $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$. Используя (0.4) и (0.5), получаем: $\frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)} = -\frac{\partial(p,V)}{\partial(S,V)} = \frac{\partial(p,V)}{\partial(V,S)}$. Умножая обе части последнего равенства на якобиан $\frac{\partial(V,S)}{\partial(p,V)}$, получим равенство, при определенных условиях эквивалентное основному термодинамическому тождеству: $\frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)} \frac{\partial(V,S)}{\partial(p,V)} = \frac{\partial(p,V)}{\partial(V,S)} \frac{\partial(V,S)}{\partial(p,V)}$, то есть: $\frac{\partial(T,S)}{\partial(p,V)} = 1$.

Задача 1

Получить выражение для внутренней энергии газа Ван-дер-Ваальса.

Решение

Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса является функцией температуры и объема $U(T, V)$. Запишем полный дифференциал этой функции:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV. \quad (1.1)$$

Из уравнения первого начала термодинамики:

$$dU = dQ - dA = dQ - pdV \quad (1.2)$$

следует, что теплоемкость при постоянном объеме равна:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \nu C_V. \quad (1.3)$$

Найдем $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$. Воспользуемся основным термодинамическим тождеством для обратимого процесса $TdS = dU + pdV$ или:

$$dU = TdS - pdV. \quad (1.4)$$

Рассмотрим квазистатический изотермический процесс с бесконечно малым изменением объема газа. Разделив почленно обе части равенства (1.4) на dV , получим:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p. \quad (1.5)$$

Далее воспользуемся соотношением Максвелла:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (1.6)$$

Справедливость равенства (1.6) можно доказать следующим образом. Получим выражение для дифференциала свободной энергии $F = U - TS$, используя основное термодинамическое тождество (1.4):

$$dF = dU - TdS - SdT = TdS - pdV - TdS - SdT = -SdT - pdV. \quad (1.7)$$

Из того, что dF является полным дифференциалом, следует:

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

Соотношение Максвелла (1.6) следует также из свойств якобианов: (0.5), (0.6) и из равенства (0.7).

Используя (1.6), равенство (1.5) можно преобразовать к виду:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (1.8)$$

Полезно заметить, что выражение $T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ есть не что иное, как $\left(\frac{\delta Q}{\delta V}\right)_T$, то есть количество тепла, которое нужно сообщить газу для увеличения объема на единицу при постоянном значении температуры. Например, для идеального газа $T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = p$, ибо из уравнения состояния идеального газа $pV = \frac{m}{\mu}RT$ следует, что $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{V} \frac{m}{\mu}R = \frac{p}{T}$.

Для газа Ван-дер-Ваальса уравнение состояния имеет вид:

$$p = \nu \frac{RT}{V-\nu b} - \nu^2 \frac{a}{V^2}. \text{ Следовательно, } \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \nu \frac{R}{V-\nu b}. \text{ Отсюда получаем:}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \nu \frac{RT}{V-\nu b} - \left(\nu \frac{RT}{V-\nu b} - \nu^2 \frac{a}{V^2}\right) = \nu^2 \frac{a}{V^2}. \quad (1.9)$$

Подставляя (1.3) и (1.9) в (1.1), получаем:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \nu C_V dT + \nu^2 \frac{a}{V^2} dV. \quad (1.10)$$

Полагая $C_V = \text{Const}$, можно провести интегрирование (1.10):

$$U = \int \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \int \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \nu C_V T - \nu^2 \frac{a}{V} + B, \quad (1.11)$$

где B – постоянная интегрирования.

Внутренняя энергия идеального газа считается равной $U = \nu C_V T = \nu \frac{iR}{2} T$ (i – число степеней свободы молекулы газа). При $V \rightarrow \infty$ реальный газ по своим свойствам становится неотличимым от идеального газа, поэтому естественно положить $B = 0$ и, следовательно:

$$U = \nu C_V T - \nu^2 \frac{a}{V}. \quad (1.12)$$

Равенство (1.12) означает, что внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса складывается из кинетической энергии молекул $\nu C_V T$, которая определяется температурой, и потенциальной энергии $-\nu^2 \frac{a}{V}$, обусловленной силами

взаимодействия молекул. Понятно, что потенциальная энергия по абсолютной величине убывает с ростом расстояния между молекулами, то есть с увеличением объема V , занимаемого газом, так как при этом убывают силы взаимодействия между молекулами.

При выводе предполагалось, что вещество является физически однородным. Поэтому полученный результат справедлив только для однофазных состояний. Для двухфазных состояний он не справедлив.

Замечание 1

Справедливость равенства (1.8): $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ можно доказать другим способом. Для этого обратимся к основному термодинамическому тождеству в следующей форме:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{1}{T}pdV. \quad (1.13)$$

Подставляя полный дифференциал dU в форме (1.1) в (1.13), получаем:

$$dS = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] dV + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT. \quad (1.14)$$

Полный дифференциал dS имеет вид:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT. \quad (1.15)$$

Используя равенство Максвелла $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, выражение для полного дифференциала dS приводим к виду:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV. \quad (1.16)$$

Приравнивая коэффициенты при dV в формулах (1.14) и (1.16) для полного дифференциала dS , получаем: $\frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, откуда следует равенство (1.8): $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$.

Замечание 2

Приведем еще один способ доказательства справедливости равенства (1.8). Подставим в основное термодинамическое тождество: $TdS = dU + pdV$

полные дифференциалы dS и dU как дифференциалы функций от независимых переменных T и V :

$$\left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT \right] T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + p dV. \quad (1.17)$$

Собирая в левой части равенства слагаемые с коэффициентом dT , а в правой части с коэффициентом dV , получаем:

$$\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V T - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right] dT = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (1.18)$$

Из формулы (1.14) для dS , следующей из основного термодинамического тождества, можно получить выражения для частных производных $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ и $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (1.19)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]. \quad (1.20)$$

Из (1.19) следует: $\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}$;

Из (1.20) следует: $\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$

Но $\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}$ и $\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$, поэтому:

$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$, следовательно:

$\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -\frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$, отсюда получаем: $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$.

Задача 2

Показать, что из законов термодинамики следует справедливость двух утверждений.

Первое. Если нагрев при постоянном натяжении приводит к увеличению длины стержня, то при адиабатическом растяжении стержень охлаждается (пример – металлический стержень).

Второе. Если при постоянном натяжении нагрев стержня приводит к сокращению его длины, то адиабатическое растяжение стержня приведет к увеличению его температуры (пример – резиновый жгут).

Решение

Данные утверждения являются следствием законов термодинамики. Под натяжением понимаем силу упругости τ , приходящуюся на поперечное сечение стержня единичной площади. При увеличении длины сила упругости направлена в сторону, противоположную смещению, поэтому элементарная работа при изменении длины стержня, равная $-\tau dl$, имеет знак, противоположный знаку элементарной работы давления при изменении объема газа $p dV$.

Уравнение первого начала термодинамики для газа записывается следующим образом:

$$\delta Q = T dS = dU + p dV, \quad (2.1)$$

$$\text{отсюда: } dU = T dS - p dV. \quad (2.2)$$

В уравнение первого начала термодинамики для стержня нужно учесть изменение знака перед элементарной работой:

$$\delta Q = T dS = dU - \tau dl, \quad (2.3)$$

$$\text{отсюда: } dU = T dS + \tau dl. \quad (2.4)$$

Из того, что равенство (2.2) является выражением для полного дифференциала dU , следует: $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$, что эквивалентно равенству единице якобиана:

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(p,V)} = 1. \quad (2.5)$$

Из того, что равенство (2.4) является выражением для полного дифференциала dU , следует:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = \left(\frac{\partial \tau}{\partial S}\right)_l, \text{ что эквивалентно равенству } \frac{\partial(T,S)}{\partial(\tau,l)} = -1. \quad (2.6)$$

Свойство якобианов (0.6), состоящее в том, что в них можно проводить сокращение одинаковых множителей в числителе и знаменателе, как в дробях, позволяет доказать тождество:

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(l,S)} \cdot \frac{\partial(l,T)}{\partial(S,T)} \cdot \frac{\partial(S,l)}{\partial(T,l)} = -1, \quad (2.7)$$

$$\text{отсюда: } \left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S \left(\frac{\partial l}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l = -1. \quad (2.8)$$

В термодинамике стержней можно ввести, наряду с внутренней энергией U , еще одну функцию состояния – свободную энергию F формулой: $F = U - TS$. Дифференциал свободной энергией dF равен:

$$dF = d(U - TS) = TdS + \tau dl - TdS - SdT = -SdT + \tau dl. \quad (2.9)$$

Поскольку равенство (2.9) является выражением для полного дифференциала, имеем:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_l. \quad (2.10)$$

Из (2.10) следует равенство обратных величин:

$$\left(\frac{\partial l}{\partial S}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial \tau}\right)_l. \quad (2.11)$$

Левую часть равенства (2.11) можно выразить, используя (2.08):

$$\left(\frac{\partial l}{\partial S}\right)_T = -\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_l. \quad (2.12)$$

Используя тождество $\left(\frac{\partial T}{\partial \tau}\right)_l \left(\frac{\partial \tau}{\partial l}\right)_T \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_\tau = -1$, аналогичное тождеству (2.08), можно выразить правую часть (2.11): $\left(\frac{\partial T}{\partial \tau}\right)_l = -\left(\frac{\partial l}{\partial \tau}\right)_T \left(\frac{\partial \tau}{\partial l}\right)_\tau$. (2.13)

Подставляя (2.13) и (2.12) в (2.11), получаем:

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_l = -\left(\frac{\partial l}{\partial \tau}\right)_T \left(\frac{\partial \tau}{\partial l}\right)_\tau. \quad (2.14)$$

Используя выражение для теплоемкости при постоянной длине стержня: $C_l = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l$, равенство (2.14) можно привести к виду:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = -\frac{T}{C_l} \cdot \left(\frac{\partial \tau}{\partial l}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_\tau. \quad (2.15)$$

Очевидно, что подвод тепла к телу приводит к увеличению его температуры, поэтому $C_l > 0$. Также очевидно, что увеличение растягивающей силы приводит к увеличению длины стержня, поэтому $\left(\frac{\partial \tau}{\partial l}\right)_T > 0$. Таким

образом, из равенства (2.15) следует, что частные производные $\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S$ и $\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_\tau$ имеют разные знаки: если при нагреве при постоянном натяжении стержень удлиняется $\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_\tau > 0$, то при адиабатическом удлинении стержень будет охлаждаться $\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S < 0$ (так происходит с металлом). Если при нагреве при постоянном натяжении стержень уменьшает длину $\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_\tau < 0$, то при адиабатическом растяжении температура стержня повысится (действительно, при нагреве резиновый жгут укорачивается, а при растяжении температура резинового жгута повышается). Таким образом, на основании законов термодинамики доказаны утверждения, сформулированные в условии задачи.

Интересно применить полученные результаты к термодинамике газа. Можно полностью повторить рассуждения, приняв за отправную точку уравнение первого начала термодинамики в форме (2.2), а не в форме (2.4), как для термодинамики стержня. Эти уравнения совпадут, если заменить l на V , а τ заменить на $-p$. В результате вместо равенства (2.15) получится равенство, в котором проведены замены: l на V и τ на $-p$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{T}{C_V} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (2.16)$$

Очевидно, что:

- теплоемкость газа при постоянном объеме положительна $C_V > 0$, поскольку подвод тепла к газу повышает его температуру;
- увеличение давления при постоянной температуре приводит к уменьшению объема газа $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$;
- при постоянном давлении рост температуры приводит к увеличению объема газа $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p > 0$.

Поэтому произведение коэффициентов в правой части равенства (2.16) является отрицательной величиной, следовательно, и частная производная в левой части равенства (2.16) отрицательна: $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S < 0$. Таким образом, при адиабатическом уменьшении объема температура газа должна возрастать, что полностью соответствует наблюдениям в эксперименте (при накачивании шины велосипеда ручным насосом насос заметно греется).

Задача 3

Показать, что положение прямой 1–5, соответствующей изотермически-изобарическому фазовому переходу, таково, что площади I и II, ограниченные этой прямой и изотермой Ван-дер-Ваальса, равны друг другу (см. рис. 1)

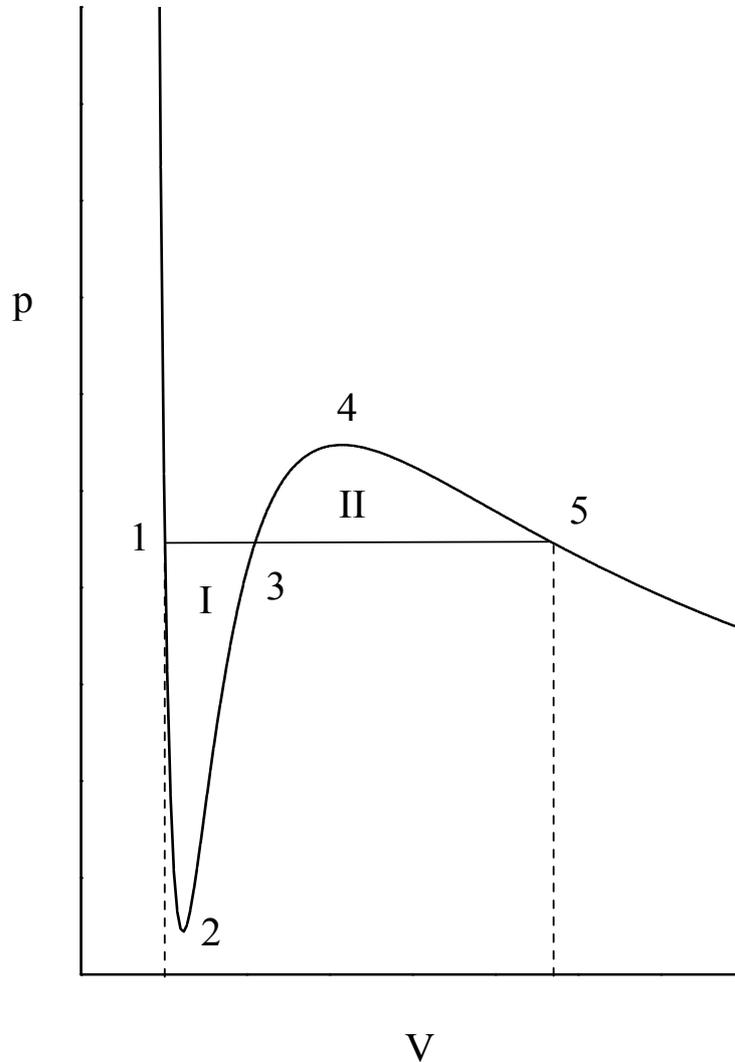


Рис.1 Изотерма Ван-дер-Ваальса

Решение

Положение горизонтального участка изотермы 1–3–5 легко определить, опираясь на термодинамическое равенство Клаузиуса:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (3.1)$$

Для этого заметим, что из состояния 1 можно перейти в состояние 5 двумя путями: по горизонтальной изотерме 1–3–5 двухфазного состояния вещества и по теоретической изотерме физически однородного вещества 1–2–3–4–5,

содержащей неустойчивый участок 2–3–4. Применим равенство Клаузиуса к квазистатическому круговому процессу 1–3–5–4–3–2–1. Состояние системы во время этого процесса описывается точками на плоскости p – V , лежащими на изотерме, относящейся к одной и той же температуре, то есть во время процесса температура остается постоянной $T = \text{Const}$. Поэтому температура T может быть вынесена из-под интеграла (3.1), взятого вдоль контура 1–3–5–4–3–2–1: $\oint_{1-3-5-4-3-2-1} \delta Q = 0$. Из уравнения первого начала термодинамики $\delta Q = dU + pdV$ и из того, что внутренняя энергия является функцией состояния, то есть $\oint dU = 0$, следует, что $\oint pdV = 0$. Интеграл по замкнутому контуру $\oint pdV = 0$ складывается из двух интегралов:

$$\oint pdV = \int_{1-3-5} pdV + \int_{5-4-3-2-1} pdV = \int_{1-3-5} pdV - \int_{1-2-3-4-5} pdV = 0,$$

следовательно: $\int_{1-3-5} pdV = \int_{1-2-3-4-5} pdV$. Равенство интегралов $\int_{1-3-5} pdV$ и $\int_{1-2-3-4-5} pdV$

означает равенство площадей под отрезком горизонтальной прямой 1–3–5 и под кривой 1–2–3–4–5. Это и доказывает, что горизонтальная прямая 1–3–5 должна быть проведена так, чтобы площади I и II (рис. 1) были бы равны. Это правило называется правилом Максвелла.

Задача 4

Найти значения объема V_k , давления p_k и температуры T_k для одного моля газа Ван-дер-Ваальса в критическом состоянии и получить уравнение Ван-дер-Ваальса в приведенных параметрах: $\varphi = \frac{V}{V_k}$, $\pi = \frac{p}{p_k}$, $\tau = \frac{T}{T_k}$.

Решение

Уравнение Ван-дер-Ваальса для 1 моля реального газа записывается следующим образом:

$$\left(p + \frac{a}{\tilde{V}^2}\right)(\tilde{V} - b) = RT, \quad (4.1)$$

где \tilde{V} – объем одного моля реального газа. В дальнейшем будем для краткости опускать волну над символом объема V , но при этом будем помнить, что в данной задаче V – это объем одного моля. Таким образом, мы полагаем, что уравнение состояния одного моля газа имеет вид:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (4.2)$$

Если умножить обе части равенства (4.2) на V^2 , то получаем кубическое уравнение относительно V . Оно имеет один или три вещественных корня в

зависимости от значений параметров: p , T , a , b , входящих в уравнение (4.2). Графически это означает, что горизонтальная прямая, соответствующая определенному значению давления p на плоскости p – V , пересекает в одной или в трех точках график зависимости $p(V)$, следующей из (4.2):

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (4.3)$$

На рис. 2 приведено семейство изотерм Ван-дер-Ваальса для одного моля паров воды.

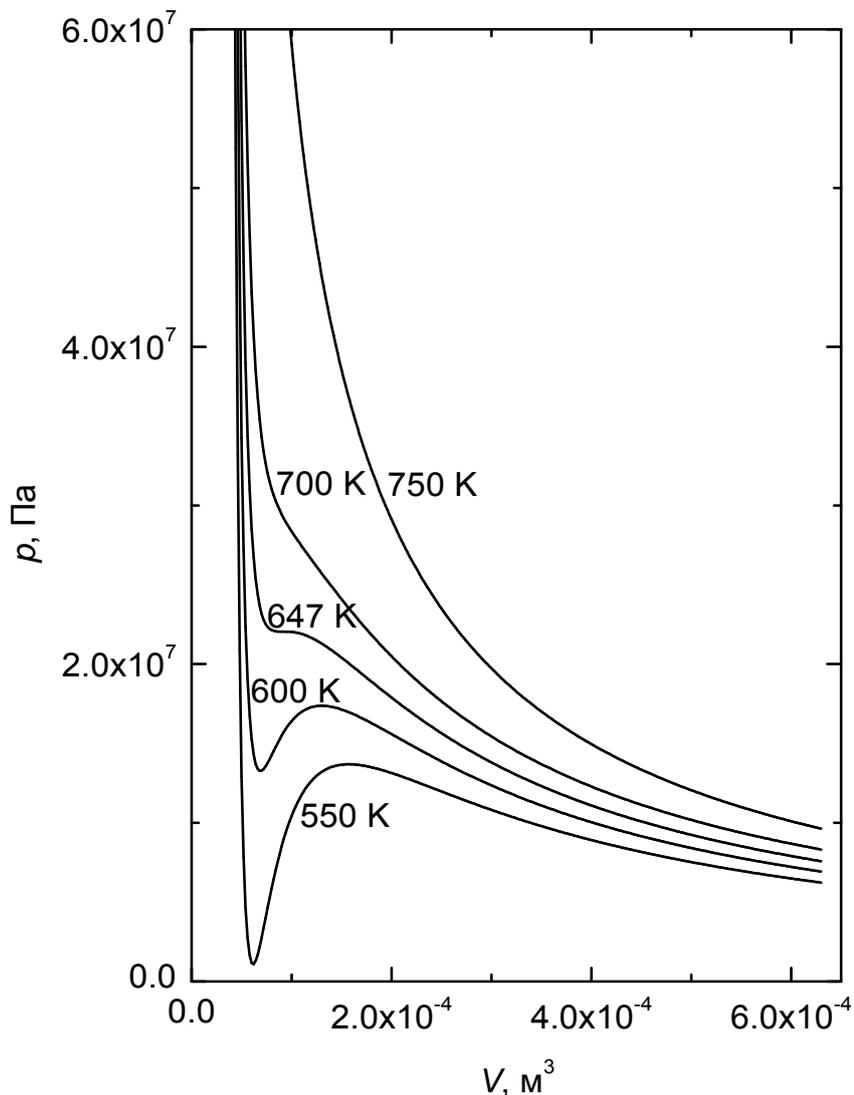


Рис.2 Изотермы Ван-дер-Ваальса для 1 моля паров воды.

Из графиков на рис. 2 видно, что для давления p , меньшего некоторого определенного значения, обозначим его p_k , горизонтальная прямая,

соответствующая определенному значению $p < p_k$, пересекает изотерму Ван-дер-Ваальса в трех точках. Горизонтальные прямые, соответствующие $p > p_k$, пересекают изотермы в одной точке. По мере увеличения давления от значений $p < p_k$ до значения $p = p_k$ три точки пересечения изотермы Ван-дер-Ваальса с прямой $p = \text{Const}$ стягиваются в одну. Единственная точка пересечения реализуется для $p = p_k$ и для определенного значения температуры $T = T_k$. При более низких температурах $T < T_k$ и при меньших давлениях $p < p_k$ изотермы пересекаются с линией $p = \text{Const}$ в трех точках. На изотерме, соответствующей критической температуре $T = T_k$, в критической точке при $V = V_k$ и $p = p_k$ касательная к изотерме параллельна горизонтальной оси, поэтому $\frac{dp}{dV} = 0$ при $T = T_k$ и $V = V_k$:

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{RT_k}{(V_k - b)^2} + \frac{2a}{V_k^3} = 0. \quad (4.4)$$

В этой точке, кроме того, производная $\frac{dp}{dV}$ имеет максимум, ибо: $\frac{dp}{dV} < 0$ и при $V < V_k$, и при $V > V_k$. Таким образом, и вторая производная $\frac{d^2p}{dV^2}$ обращается в нуль при $T = T_k$ и $V = V_k$:

$$\frac{d^2p}{dV^2} = \frac{2RT_k}{(V_k - b)^3} - \frac{6a}{V_k^4} = 0. \quad (4.5)$$

Из равенства (4.4) следует, что: $\frac{RT_k}{(V_k - b)^2} = \frac{2a}{V_k^3}$. Подставляя $\frac{RT_k}{(V_k - b)^2} = \frac{2a}{V_k^3}$ в уравнение (4.5), получаем:

$$V_k = 3b. \quad (4.6)$$

Отсюда имеем:

$$T_k = \frac{8a}{27bR}, \quad (4.7)$$

$$p_k = \frac{a}{27b^2}. \quad (4.8)$$

Эти же значения параметров: p_k, V_k, T_k можно получить, если заметить, что в при критическом значении температуры $T = T_k$ кубическое уравнение относительно объема V , следующее из (4.2), должно приводиться к уравнению, имеющему один корень третьей кратности:

$$(V - V_k)^3 = V^3 - 3V_k V^2 + 3V_k^2 V - V_k^3 = 0. \quad (4.9)$$

Умножая (4.2) на V^2 , собирая все члены в левой части уравнения и полагая $T = T_K$, $p = p_K$, получаем:

$$V^3 + \left(-\frac{RT_K}{p_K} - b\right)V^2 + \frac{a}{p_K}V - \frac{ab}{p_K} = 0. \quad (4.10)$$

Приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях V , приходим к равенствам (4.6), (4.7), (4.8).

Если подставить $V = \varphi \cdot V_K$, $p = \pi \cdot p_K$, $T = \tau \cdot T_K$ в (4.2) и учесть (4.6), (4.7), (4.8), то уравнение Ван-дер-Ваальса примет вид:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)\left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tau. \quad (4.11)$$

В этом виде уравнение состояния не содержит никаких индивидуальных констант вещества. Оно одинаково для всех веществ. Уравнение (4.11) обладает большей общностью, чем уравнение (4.2). Уравнение определяет соответственные состояния. Соответственными называются такие состояния разных веществ, которые определяются одинаковыми значениями приведенных параметров: φ , π , τ . Уравнение (4.11) является содержанием закона соответственных состояний: если для различных веществ два из трех параметров φ , π , τ совпадают, то будут совпадать и значения третьего параметра.

Задача 5

Из уравнения Ван-дер-Ваальса следует, что произведение pV при достаточно низких температурах при изотермическом сжатии сначала убывает, проходит через минимум, а потом начинает возрастать. При некоторой температуре происходит переход от зависимости pV с минимумом к зависимости, при которой произведение pV монотонно растет при изотермическом сжатии. Эта температура перехода называется температурой Бойля T_B . Найти связь температуры Бойля T_B с параметрами a и b уравнения Ван-дер-Ваальса. Найти температуру Бойля для гелия, азота и паров воды.

Решение

Из уравнения состояния одного моля идеального газа $pV = RT$ следует, что при фиксированной температуре произведение давления на объем остается постоянным (Закон Бойля – Мариотта). В случае реального газа между молекулами газа существуют силы притяжения и силы отталкивания.

Существование взаимодействия между молекулами можно учесть, используя уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (5.1)$$

Убедимся в том, что уравнение Ван-дер-Ваальса может привести как к монотонному убыванию произведения pV с ростом объема V при постоянной температуре, так и к зависимости pV от V , имеющей минимум в зависимости от значения температуры.

Сначала выразим давление как функцию от V и T из (5.1) для одного моля реального газа:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (5.2)$$

Отсюда для произведения pV получаем:

$$pV = \frac{VRT}{V-b} - \frac{a}{V}. \quad (5.3)$$

Часто удобно проводить рассмотрение в безразмерных величинах. В данной задаче размерность объема имеет величина b , учетверенный объем всех молекул одного моля вещества. Введем в рассмотрение безразмерную величину:

$$x = \frac{V}{b}, \quad (5.4)$$

равную объему газа, если за единицу измерения объема принять величину b . С учетом (5.4) получим:

$$pV = \frac{a}{b} \cdot \left(RT \frac{b}{a} \frac{V}{V-b} - \frac{b}{V} \right) = \frac{a}{b} \cdot \left(RT \frac{b}{a} \frac{V/b}{V/b-1} - \frac{1}{V/b} \right) = \frac{a}{b} \cdot \left(RT \frac{b}{a} \frac{x}{x-1} - \frac{1}{x} \right). \quad (5.5)$$

Очевидно, что давление p имеет ту же размерность, что и отношение $\frac{a}{V^2}$. Таким образом, произведение давления на объем pV имеет ту же размерность, что и отношение параметров $\frac{a}{b}$, то есть произведение pV можно было бы измерять в единицах $\frac{a}{b}$, введя в рассмотрение безразмерную величину:

$$y = \frac{pV}{a/b} = \frac{b}{a} pV. \quad (5.6)$$

Используя безразмерные величины x и y уравнение (5.3), можно привести к следующему виду:

$$y = RT \frac{b}{a} \frac{x}{x-1} - \frac{1}{x} = RT \frac{b}{a} \cdot \left(1 + \frac{1}{x-1}\right) + \left(-\frac{1}{x}\right). \quad (5.7)$$

Очевидно, что первое слагаемое в правой части (5.7) $RT \frac{b}{a} \cdot \left(1 + \frac{1}{x-1}\right)$ убывает с ростом x или, что то же самое, с ростом объема V в единицах b . Второе слагаемое в правой части (5.7) $\left(-\frac{1}{x}\right)$, отрицательное по знаку, возрастает с увеличением x . Какова будет зависимость суммы в правой части (5.7) от x , определяется величиной коэффициента $RT \frac{b}{a}$, то есть температурой газа.

Найдем положение экстремума на зависимости произведения pV от объема при постоянной температуре или, что эквивалентно положение экстремума на зависимости безразмерной величины $y = \frac{pV}{a/b}$ от безразмерного объема $x = \frac{V}{b}$. Продифференцируем y в (5.7) по x и положим производную равной нулю:

$$\frac{dy}{dx} = -RT \frac{b}{a} \frac{1}{(x-1)^2} + \frac{1}{x^2} = 0. \quad (5.8)$$

Из (5.8) получаем условие экстремума на зависимости $y(x)$:

$$\pm x \sqrt{RT \frac{b}{a}} = x - 1. \quad (5.9)$$

Таким образом, экстремум на зависимости $y(x)$ может иметь место при $x = \frac{1}{1 \pm \sqrt{RT \frac{b}{a}}}$. Но объем газа V не может быть меньше b , поэтому x не может быть меньше единицы, и остается единственный возможный корень уравнения:

$$x = \frac{1}{1 - \sqrt{RT \frac{b}{a}}}. \quad (5.10)$$

Для того, чтобы установить, реализуется экстремум при $x = \frac{1}{1 - \sqrt{RT \frac{b}{a}}}$ или

нет, нужно вычислить вторую производную $\frac{d^2y}{dx^2}$. Это нетрудно сделать, используя (5.8):

$$\frac{d^2y}{dx^2} = 2RT \frac{b}{a} \frac{1}{(x-1)^3} - \frac{2}{x^3}. \quad (5.11)$$

При $x = \frac{1}{1 - \sqrt{RT \frac{b}{a}}}$ имеем:

$$\frac{d^2y}{dx^2} = 2RT \frac{b}{a} \frac{1}{(x-1)^3} - \frac{2}{x^3} = 2 \frac{\left(1 - \sqrt{RT \frac{b}{a}}\right)^{3/2}}{\sqrt{RT \frac{b}{a}}}. \quad (5.12)$$

При низких температурах, когда $\sqrt{RT \frac{b}{a}} < 1$, первая производная $\frac{dy}{dx}$ обращается в нуль при конечном значении $x = \frac{1}{1 - \sqrt{RT \frac{b}{a}}}$. Вторая производная при этом оказывается больше нуля, как это следует из (5.12).

Рассмотрим два диапазона значений температуры: низкие температуры $T < \frac{a}{bR}$ и высокие температуры $T > \frac{a}{bR}$

При $T < \frac{a}{bR}$ зависимость $y(x)$ имеет минимум. Возвращаясь к размерным величинам $pV = y \frac{a}{b}$ и $V = xb$, можно сказать, что при температурах $T < \frac{a}{bR}$ произведение pV достигает минимума при $V = \frac{b}{1 - \sqrt{RT \frac{b}{a}}}$. Другими словами изотермическое сжатие от бесконечно большого начального объема при температурах $T < \frac{a}{bR}$ приводит к уменьшению произведения pV . При объеме $V = \frac{b}{1 - \sqrt{RT \frac{b}{a}}}$ достигается минимум произведения pV . Дальнейшее изотермическое сжатие ведет к росту pV .

Для второго диапазона температур (высокие температуры): $T > \frac{a}{bR}$ имеем $RT \frac{b}{a} > 1$. Из (5.10) формально получается $x < 0$, что не может быть, поскольку объем существенно положительная величина. Следовательно, ни при каких значениях объема производная $\frac{dy}{dx}$ в нуль не обращается, $\frac{dy}{dx}$ сохраняет знак при всех значениях объема: зависимость $y(x)$ остается монотонной. Если обратиться к (5.7), то нетрудно заметить, что первое слагаемое $RT \frac{b}{a} \cdot \left(1 + \frac{1}{x-1}\right)$ в правой части неограниченно возрастает при приближении x к единице, тогда как второе слагаемое $\left(-\frac{1}{x}\right)$ остается конечным при $x \rightarrow 1$. Поэтому при любой отличной от нуля температуре первое слагаемое в правой части (5.7) будет преобладать при приближении x к единице. $RT \frac{b}{a} \cdot \left(1 + \frac{1}{x-1}\right)$ является убывающей функцией от x . Следовательно, произведение давления на объем $pV = y \frac{a}{b}$ всегда будет убывать при x достаточно близком к единице. Для высоких температур $T > \frac{a}{bR}$ убывающая зависимость $y(x)$ сохраняется во всем

диапазоне значений объема. Рост объема при постоянной температуре ведет к уменьшению произведения pV , изотермическое сжатие приводит к увеличению произведения pV .

Граничное значение температуры $T_B = \frac{a}{bR}$ называется температурой Бойля. При температуре, более высокой, чем температура Бойля, произведение pV монотонно увеличивается при изотермическом сжатии от предельно большого объема до минимального значения объема $V = b$. При температуре, более низкой, чем температура Бойля, изотермическое сжатие из состояния максимального разрежения сначала ведет к уменьшению произведения pV , при определенном значении объема достигается минимум pV , дальнейшее изотермическое сжатие ведет к увеличению pV .

Из формулы (5.10) следует, что при температуре Бойля $T_B = \frac{a}{bR}$ производная $\frac{dy}{dx}$ обращается в нуль при $x \rightarrow \infty$, то есть в случае предельно большого разрежения газа. Так же, как для больших температур $T > \frac{a}{bR}$, при температуре Бойля изотермическое сжатие ведет к монотонному увеличению pV для всех значений объема.

Если обратиться к уравнению:

$$pV = \frac{VRT}{V-b} - \frac{a}{V}, \quad (5.3)$$

полученные результаты можно прокомментировать следующим образом. Первое слагаемое в правой части уравнения (5.3) $\frac{VRT}{V-b}$ отражает влияние взаимного отталкивания молекул на зависимость pV от объема при постоянной температуре. Второе слагаемое $-\frac{a}{V}$ отражает влияние сил притяжения. Для любой отличной от нуля температуры первое слагаемое стремится к бесконечности при предельно высоком сжатии газа $V \rightarrow b$. Второе слагаемое при $V \rightarrow b$ остается конечным по величине. Поэтому предельно высокое сжатие при любой температуре ведет к увеличению произведения pV . Это является следствием действия сил отталкивания между молекулами. Если степень разрежения газа высокая $V \rightarrow \infty$, то преобладать в правой части (5.3) может как первое слагаемое, так и второе. Это зависит от температуры газа. Если температура высокая, выше температуры Бойля, то главную роль играет первое слагаемое (силы отталкивания между молекулами). Если температура газа низкая, ниже температуры Бойля, то при большом разрежении второе слагаемое станет преобладать над первым. При низких температурах и большом разрежении силы притяжения между молекулами будут в большей

степени, чем силы отталкивания, влияют на зависимость pV от объема при постоянной температуре.

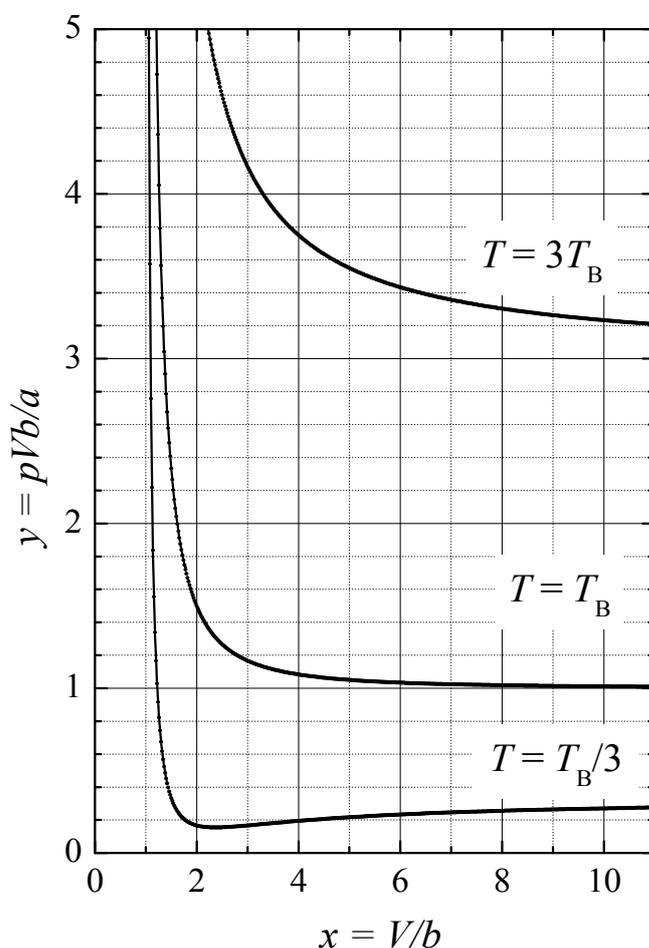


Рис. 3 Зависимости безразмерной величины y , равной произведению pV в единицах a/b : $y = \frac{pV}{a/b}$ – от объема V в единицах b : $x = \frac{V}{b}$ для различных значений температуры:

- больше температуры Бойля $T = 3 \cdot T_B = \frac{3a}{bR}$,
- равной температуре Бойля $T = T_B = \frac{a}{bR}$,
- меньше температуры Бойля $T = \frac{T_B}{3} = \frac{a}{3bR}$.

Получим значения температуры Бойля для различных газов. Для гелия

$$a = 0.03457 \frac{\text{л}^2 \text{бар}}{\text{моль}^2} = 0.003457 \frac{\text{м}^6 \text{Па}}{\text{моль}^2} = 3.457 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3 \text{Дж}}{\text{моль}^2},$$

$$b = 23.7 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}} = 2.37 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}} \text{ (см. таблицу в Приложении).}$$

Температура Бойля для гелия $T_B = \frac{a}{bR} = \frac{3.457 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3 \text{Дж}}{\text{моль}^2}}{2.37 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}} \cdot 8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}} \cong 17.5 \text{ К}$. Это

означает, что в случае гелия минимум на зависимости pV от V может наблюдаться только для очень низких криогенных температур, существенно более низких, чем температура жидкого азота 77 К. Для температур выше температуры Бойля, по нашему расчету 17.5 К, должно наблюдаться монотонное увеличение произведения pV при изотермическом сжатии газа. Это является следствием слабости взаимного притяжения атомов гелия. Параметр a , характеризующий взаимное притяжение частиц реального газа, для гелия на порядок величины, а то и на два порядка меньше значений параметра a для других газов. Слабое взаимное притяжение атомов гелия и слабое притяжение к другим нейтральным частицам находится в соответствии с тем хорошо известным фактом, что атомы гелия не образуют устойчивых молекул ни с каким другими нейтральными частицами при комнатных температурах.

Вычислим температуру Бойля для азота. Из таблицы в Приложении находим для азота: $a = 1.408 \frac{\text{л}^2 \text{бар}}{\text{моль}^2} = 0.1408 \frac{\text{м}^6 \text{Па}}{\text{моль}^2} = 0.1408 \frac{\text{м}^3 \text{Дж}}{\text{моль}^2}$,

$$b = 39.13 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}} = 3.913 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}.$$

Температура Бойля для азота $T_B = \frac{a}{bR} \cong 433 \text{ К}$.

В случае азота уже при комнатной температуре график зависимости pV от V содержит минимум. По сравнению с гелием постоянная a у азота приблизительно в 40 раз больше. Постоянная b у азота отличается от постоянной b гелия менее, чем в 2 раза. Близость величин b для атомарных газов и газов простых молекул объясняется тем, что интенсивные силы отталкивания возникают, когда начинают перекрываться электронные оболочки атомов или молекул, то есть когда атомы и молекулы сближаются на расстояния порядка диаметра молекулы или атома A размеры внешних электронных оболочек почти всех простых молекул и отдельных атомов мало отличаются друг от друга и имеют порядок 10^{-8} см .

Вычислим температуру Бойля для паров воды. Из таблицы в Приложении находим для паров воды:

$$a = 5.536 \frac{\text{л}^2 \text{бар}}{\text{моль}^2} = 0.5536 \frac{\text{м}^6 \text{Па}}{\text{моль}^2} = 0.5536 \frac{\text{м}^3 \text{Дж}}{\text{моль}^2},$$

$$b = 30.49 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}} = 3.049 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}.$$

Температура Бойля для паров воды $T_B = \frac{a}{bR} \cong 2183 \text{ К}$.

Эта температура настолько высока, что в парах воды при такой температуре не только диссоциирует заметная часть молекул H_2O (энергия диссоциации $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}$ составляет 5 эВ), но могут присутствовать и ионизированные молекулы (энергия ионизации 12.6 эВ). Большое значение температуры Бойля для паров воды обусловлено большим значением постоянной a , что является отражением сильного взаимного притяжения молекул H_2O . Если обратиться к уравнению (5.3):

$$pV = \frac{VRT}{V-b} - \frac{a}{V}, \quad (5.3)$$

то можно отметить, что коэффициент a настолько велик для паров воды, что даже при очень больших температурах, приближающихся к температуре Бойля 2183 К, второй член в правой части (5.3) $-\frac{a}{V}$ сопоставим по абсолютной величине с первым членом $\frac{VRT}{V-b}$ и следствием этого является немонотонная зависимость pV от V при $T < T_B = 2183$ К. Наличие интенсивного взаимного притяжения молекул воды проявляется, в частности, в том, что при температуре 0 °С и ниже вода в форме льда представляет собой достаточно прочную структуру.

Задача 6

Два тела «А» и «В», нагретые до разных температур, помещены в жесткую адиабатическую оболочку и приведены в тепловой контакт друг с другом. Тепло переходит от более нагретого тела «А» к менее нагретому телу «В», пока температуры обоих тел не сравняются. Показать, что при этом процессе энтропия системы «А + В» увеличивается.

Решение

Тела «А» и «В» могут обмениваться теплом и совершать работу друг над другом. Для каждого из тел можно записать уравнение первого начала термодинамики:

$$\delta Q_A = dU_A + \delta A_A, \quad (6.1)$$

$$\delta Q_B = dU_B + \delta A_B, \quad (6.2)$$

где:

δQ_A – количество теплоты, которое получает тело «А» от тела «В»;

δQ_B – количество теплоты, которое получает тело «В» от тела «А»;

dU_A – изменение внутренней энергии тела «А»;

dU_B – изменение внутренней энергии тела «В»;

δA_A – работа, которую совершает сила, действующая со стороны тела «А» на тело «В»;

δA_B – работа, которую совершает сила, действующая со стороны тела «В» на тело «А».

Поскольку силы действия и противодействия равны и оболочка жесткая:

$$\delta A_A = -\delta A_B. \quad (6.3)$$

Поскольку оболочка адиабатическая:

$$\delta Q_A = -\delta Q_B. \quad (6.4)$$

Из равенств (6.1), (6.2), (6.3), (6.4) следует, что $dU_A = -dU_B$.

По условию задачи в начале температура тела «А» T_A была выше температуры тела «В» T_B . В процессе выравнивания температур температура T_A уменьшается от начального значения до конечной температуры, общей для тел «А» и «В», температура T_B увеличивается. Очевидно, что в процессе выравнивания температура тела «А» остается выше температуры тела «В»:

$$T_A > T_B. \quad (6.5)$$

В силу второго начала термодинамики в изолированной системе, состоящей из двух тел, тепло может переходить только от более нагретого тела к менее нагретому, в нашем случае от тела «А» к телу «В». Следовательно: $\delta Q_A < 0$, $\delta Q_B > 0$.

Применим неравенство Клаузиуса к телу «А» и к телу «В»:

$$\Delta S_A \geq \int \frac{\delta Q_A}{T_A}, \quad (6.6)$$

$$\Delta S_B \geq \int \frac{\delta Q_B}{T_B}. \quad (6.7)$$

Изменение энтропии $S = S_A + S_B$ системы двух тел «А + В» можно найти, сложив неравенства (6.6) и (6.7) и использовав равенство (6.4) $\delta Q_A = -\delta Q_B$:

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B \geq \int \frac{\delta Q_A}{T_A} + \int \frac{\delta Q_B}{T_B} = \int \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) \delta Q_B.$$

Поскольку $\delta Q_B > 0$, а $T_A > T_B$, получаем: $\Delta S \geq 0$, что и требовалось доказать.

Задача 7

Получить формулу для изменения температуры газа в дифференциальном эффекте Джоуля – Томсона, предполагая, что состояние газа описывается уравнением Ван-дер-Ваальса.

Решение

В процессе Джоуля – Томсона газ прокачивается через пористую перегородку (рис. 4). Будем считать, что давления p_1 и p_2 поддерживаются постоянными. Разность давлений $\Delta p = p_1 - p_2$ можно считать малой.

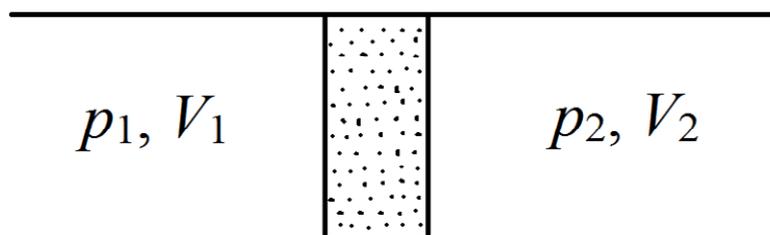


Рис. 4

В результате продавливания газа через пористую перегородку температура газа слева и справа от перегородки оказывается разной. Течение газа будем считать стационарным. Задача состоит в том, чтобы, зная Δp и уравнение состояния газа, найти изменение температуры $\Delta T = T_1 - T_2$.

Сначала покажем, что процесс Джоуля – Томсона протекает при постоянной энтальпии. По определению энтальпия равна:

$$I = U + pV. \quad (7.1)$$

Дифференциал энтальпии равен:

$$dI = dU + pdV + Vdp = TdS - pdV + pdV + VdP = TdS + Vdp. \quad (7.2)$$

Естественными переменными для энтальпии являются энтропия S и давление p . Частные производные от энтальпии по естественным переменным равны температуре и объему:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_p = T, \quad (7.3)$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_S = V. \quad (7.4)$$

Пусть газ, занимавший слева от перегородки объем V_1 при давлении p_1 , после продавливания через перегородку будет занимать объем V_2 при давлении p_2 . Полная работа сил давления равна $p_2V_2 - p_1V_1$. Она могла быть произведена только за счет убыли внутренней энергии $U_1 - U_2$. Таким образом, имеем:

$$U_1 - U_2 = p_2V_2 - p_1V_1. \quad (7.5)$$

Отсюда получаем:

$$I_1 = U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2 = I_2, \quad (7.6)$$

то есть, действительно, в процессе Джоуля – Томсона энтальпия остается постоянной.

Реальный процесс продавливания газа через пористую перегородку является необратимым. Заменим реальный процесс Джоуля – Томсона, переводящий газ из состояния с параметрами p_1, V_1, T_1 в состояние p_2, V_2, T_2 , воображаемым обратимым изоэнтальпическим процессом.

Таким образом, для того, чтобы найти изменение температуры $\Delta T = T_1 - T_2$, соответствующее малой разности давлений по разные стороны перегородки $\Delta p = p_1 - p_2$ (дифференциальный эффект Джоуля – Томсона), следует вычислить частную производную при постоянной энтальпии $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I$. Проще всего это сделать, перейдя в выражении $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I$ к естественным для энтальпии переменным S и p , используя свойство якобианов (0.6) и равенство (7.3):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I = \frac{\partial(T,I)}{\partial(p,I)} = \frac{\partial(T,I)\partial(p,S)}{\partial(p,S)\partial(p,I)} = \frac{\partial(T,I)}{\partial(p,S)} \frac{1}{T} \quad (7.7)$$

Раскрывая якобиан $\frac{\partial(T,I)}{\partial(p,S)}$ и используя (7.3), (7.4), получаем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_p - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_S \right] = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S T - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p V \right]. \quad (7.8)$$

В (7.8) $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p$ можно вынести за скобки и использовать тождество $\frac{\partial(p,V)}{\partial(T,S)} = 1$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left[\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - \frac{V}{T} \right] = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left[\frac{\partial(T,S)}{\partial(p,S)} \frac{\partial(S,p)}{\partial(T,p)} \frac{\partial(p,V)}{\partial(T,S)} - \frac{V}{T} \right]. \quad (7.9)$$

Проводя сокращение в якобианах (0.6), получаем для $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left[\frac{\partial(V,p)}{\partial(T,p)} - \frac{V}{T} \right] = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \frac{V}{T} \right]. \quad (7.10)$$

Частная производная $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p$ связана с теплоемкостью при постоянном давлении:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p. \quad (7.11)$$

Следовательно: $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p}$. Учитывая последнее равенство, выражение (7.10) для $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I$ можно привести к следующему виду:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I = \frac{T}{C_p} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \frac{V}{T} \right]. \quad (7.12)$$

Для идеального газа эффект Джоуля – Томсона отсутствует. Действительно, из уравнения состояния $pV = RT$ получаем $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} = \frac{V}{T}$ и, следовательно, $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I = 0$, $\Delta T = T_1 - T_2 = 0$.

В случае реального газа частную производную $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I$ можно найти, используя уравнение Ван-дер-Ваальса. Для этого удобнее $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ в (7.12) выразить из равенства: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -1$.

Имеем: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$. Тогда (7.12) преобразуется к следующему виду:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \right]. \quad (7.13)$$

Частные производные $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ можно найти, используя уравнение Ван-дер-Ваальса в форме (4.3) $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}, \quad (7.13)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}. \quad (7.14)$$

Тогда получаем для $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left[\frac{RT}{V-b} - \frac{VRT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^2} \right] = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left[-\frac{bRT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^2} \right].$$

Если ввести обозначение

$$\lambda = \frac{2a}{V^2} - \frac{bRT}{(V-b)^2}, \quad (7.15)$$

то

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I = -\frac{\lambda}{c_p} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (7.16)$$

В процессе Джоуля – Томсона газ течет через перегородку от большего давления p_1 к меньшему давлению p_2 . Если $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I > 0$, то, поскольку в процессе Джоуля – Томсона энтальпия I постоянна, для температур по разные стороны перегородки будет выполняться такое же неравенство, как для давлений $T_1 > T_2$: при протекании через пористую перегородку газ охлаждается. В этом случае говорят, что эффект Джоуля – Томсона положительный. Если при протекании через перегородку от большего давления p_1 к меньшему давлению p_2 газ нагревается, $T_1 < T_2$, то эффект Джоуля – Томсона называют отрицательным. В формуле (7.16) частная производная $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ отрицательна: $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0$, поскольку при увеличении давления при постоянной температуре объем газа уменьшается. Поэтому знак $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I$ совпадает со знаком λ . Если $\lambda < 0$, эффект Джоуля – Томсона отрицательный (в процессе продавливания через перегородку газ нагревается), Если $\lambda > 0$, эффект положительный (газ охлаждается). Значение $\lambda = 0$ соответствует так называемой точке инверсии. Можно найти условия инверсии, решив уравнение:

$$\lambda = \frac{2a}{V^2} - \frac{bRT_i}{(V-b)^2} = 0. \quad (7.17)$$

Уравнение (7.17) определяет температуру как функцию объема. Используя уравнение Ван-дер-Ваальса, можно исключить объем и выразить температуру инверсии как функцию давления.

Из уравнения (7.17) получаем:

$$\frac{V-b}{V} = \sqrt{\frac{bRT_i}{2a}}. \quad (7.18)$$

Введем обозначение для упрощения преобразований: $x = \sqrt{\frac{bRT_i}{2a}}$. Тогда $V = \frac{b}{1-x}$, $V - b = \frac{bx}{1-x}$. Подставляя V и $V - b$ в уравнение Ван-дер-Ваальса, получаем:

$$p = \frac{RT_i}{bx} (1-x) - a \frac{(1-x)^2}{b^2}. \quad (7.19)$$

Выражая T_i через x , приводим уравнение (7.19) к следующему виду:

$$p = \frac{2ax}{b^2}(1-x) - a \frac{(1-x)^2}{b^2}. \quad (7.19)$$

После очевидных преобразований приходим к квадратному уравнению:

$$x^2 - \frac{4}{3}x + \frac{1}{3}\left(\frac{pb^2}{a} + 1\right) = 0. \quad (7.20)$$

Решение уравнения (7.20) дается формулой:

$$x = \frac{2}{3} \pm \sqrt{\frac{1}{9} - \frac{pb^2}{3a}} = \frac{2}{3} \left(1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{3pb^2}{a}}\right). \quad (7.21)$$

Из (7.21) получаем связь температуры инверсии T_i с давлением и параметрами a и b или критическими значениями p_k , T_k по формулам (4.7), (4.8):

$$T_i = \frac{8a}{9bR} \left(1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{3pb^2}{a}}\right)^2 = 3T_k \cdot \left(1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{p}{9p_k}}\right)^2. \quad (7.22)$$

Из (7.22) видно, что при давлении, меньшем $\frac{a}{3b^2} = 9p_k$, существуют два значения температуры инверсии:

$$T_i^{(1)} = \frac{8a}{9bR} \left(1 - \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{3pb^2}{a}}\right)^2 = 3T_k \cdot \left(1 - \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{p}{9p_k}}\right)^2, \quad (7.23)$$

$$T_i^{(2)} = \frac{8a}{9bR} \left(1 + \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{3pb^2}{a}}\right)^2 = 3T_k \cdot \left(1 + \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{p}{9p_k}}\right)^2. \quad (7.24)$$

По мере увеличения давления значения, температуры инверсии $T_i^{(1)}$ и $T_i^{(2)}$ сближаются и совпадают при $p = \frac{a}{3b^2} = 9p_k$.

В уравнении (7.19) можно выразить параметры a и b через критические значения p_k и T_k . Тогда получим:

$$\frac{p}{p_k} = 24 \sqrt{\frac{3T_i}{T_k} - \frac{12T_i}{T_k}} - 27. \quad (7.25)$$

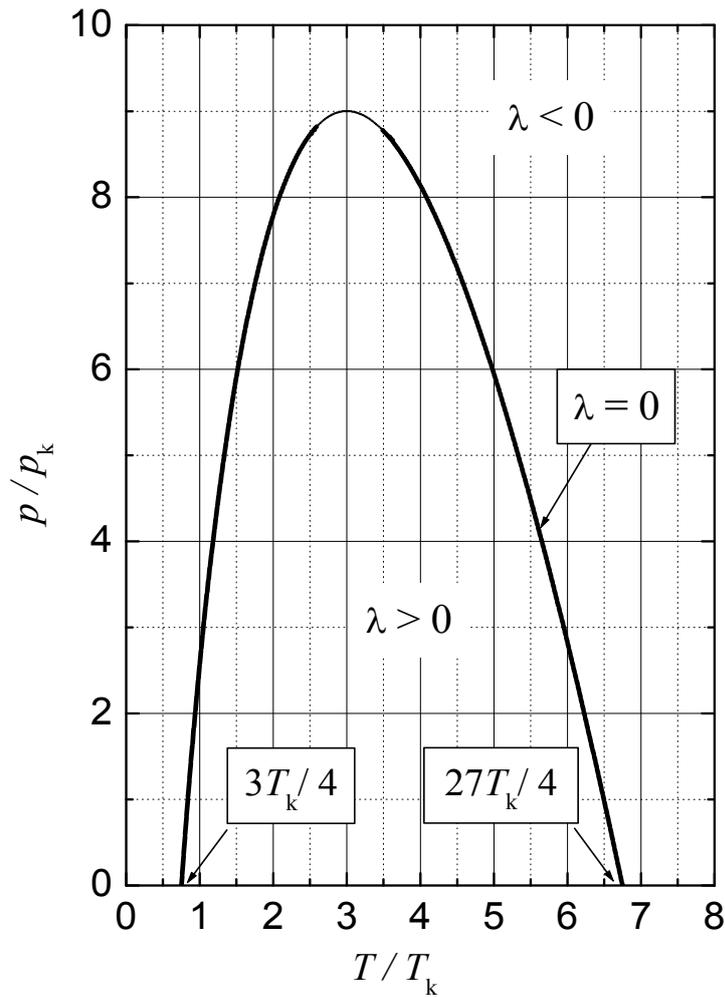


Рис. 5

На рис. 5 приведен график зависимости (7.25). Точки этого графика определяют температуру инверсии эффекта Джоуля – Томсона для различных значений давления $\lambda = 0$. В области значений температуры и давления выше кривой инверсии эффект Джоуля – Томсона отрицательный. Это видно из равенства (7.15). При $T \rightarrow \infty$ и фиксированном объеме параметр λ должен стать отрицательным. Под кривой, соответствующей значению $\lambda = 0$, (рис. 5) эффект Джоуля – Томсона положительный.

Из формулы (7.22) и графика на рис. 5 видно, что для всех значений давления $p < 9p_k$ существуют верхняя и нижняя температуры инверсии. При $p \rightarrow 0$ реализуется минимальная нижняя температура инверсии $T_i^{(\text{нижн})} = \frac{3}{4}T_k = \frac{2a}{9Rb} = \frac{2}{9}T_B$ и максимальная верхняя температура инверсии $T_i^{(\text{верхн})} = \frac{27}{4}T_k = \frac{2a}{Rb} = 2T_B$.

Вычислим значения верхней и нижней температур инверсии для гелия, водорода и азота.

Для гелия максимальное значение верхней температуры инверсии равно $T_i^{(\text{верхн})} = \frac{2a}{Rb} = 2T_B \cong 2 \cdot 17.5 \text{ K} = 35 \text{ K}$ (см. вычисления температуры Бойля для различных газов в задаче 5).

Для водорода параметры a и b можно найти в Приложении:

$$a = 0.2476 \frac{\text{л}^2 \text{бар}}{\text{моль}^2} = 0.02476 \frac{\text{м}^6 \text{Па}}{\text{моль}^2} = 2.476 \cdot 10^{-2} \frac{\text{м}^3 \text{Дж}}{\text{моль}^2},$$

$$b = 26.61 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}} = 2.661 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}.$$

Максимальное значение верхней температуры инверсии для молекулярного водорода составляет:

$$T_i^{(\text{верхн})} = \frac{2a}{bR} = \frac{2 \cdot 0.02476 \frac{\text{м}^6 \text{Па}}{\text{моль}^2}}{2.661 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}} \cdot 8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}} \cong 2 \cdot 112 \text{ K} = 224 \text{ K}.$$

Из таблицы в Приложении находим для азота:

$$a = 1.408 \frac{\text{л}^2 \text{бар}}{\text{моль}^2} = 0.1408 \frac{\text{м}^6 \text{Па}}{\text{моль}^2} = 0.1408 \frac{\text{м}^3 \text{Дж}}{\text{моль}^2},$$

$$b = 39.13 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}} = 3.913 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}.$$

В случае азота критическое давление равно:

$$p_k = \frac{a}{27b^2} = \frac{0.1408 \frac{\text{м}^6 \text{Па}}{\text{моль}^2}}{27 \left(3.913 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}} \right)^2} \cong 3.41 \cdot 10^6 \text{ Па}.$$

Поэтому, как следует из равенств (7.23), (7.24), при атмосферном давлении значения температур инверсии почти такие же, как при нулевом давлении:

$$\frac{p_a}{9p_k} \cong \frac{10^5 \text{ Па}}{9 \cdot 3.41 \cdot 10^6 \text{ Па}} \cong 0.003 \ll 1. \text{ Верхняя температура инверсии для азота:}$$

$$T_i^{(\text{верхн})} = \frac{2a}{bR} = \frac{2 \cdot 0.1408 \frac{\text{м}^6 \text{Па}}{\text{моль}^2}}{3.913 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}} \cdot 8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}} \cong 2 \cdot 433 \text{ K} \cong 866 \text{ K},$$

нижняя температура инверсии азота:

$$T_i^{(\text{нижн})} = \frac{2a}{9bR} = \frac{2 \cdot 0.1408 \frac{\text{м}^6 \text{Па}}{\text{моль}^2}}{3.913 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}} \cdot 8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}} \cong \frac{2}{9} \cdot 433 \text{ K} \cong 96 \text{ K}.$$

Расчеты показывают, что верхние температуры инверсии гелия и водорода существенно меньше, чем комнатная температура. Для большинства других газов верхняя температура инверсии значительно превышает комнатную температуру, поэтому процесс Джоуля – Томсона применим для охлаждения большинства газов, за исключением гелия и водорода. Реализация

метода Джоуля – Томсона в случае гелия и водорода требует предварительного охлаждения ниже температуры инверсии. Водород можно охлаждать жидким азотом (77 К), гелий – жидким водородом.

Из формулы (7.15) следует, что положительный эффект Джоуля – Томсона имеет место, если в уравнении Ван-дер-Ваальса преобладает поправка $\frac{a}{V^2}$, а отрицательный эффект – когда преобладает поправка, определяемая параметром b . Физический смысл этого очевиден: охлаждение при расширении газа возникает за счет того, что силы притяжения замедляют тепловое движение частиц при удалении частиц друг от друга. Если преобладают силы отталкивания частиц, которые характеризуются параметром b , то при удалении частиц друг от друга происходит их ускорение: силы отталкивания совершают положительную по знаку работу и, как следствие, средняя кинетическая энергия – энергия теплового движения увеличивается.

Задача 8

Найти разность теплоемкостей $C_p - C_v$ для одного моля газа Ван-дер-Ваальса.

Решение

По определению $C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p$. Поскольку при обратимом процессе $dQ = TdS$, имеем: $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$. Аналогично получаем для теплоемкости при постоянном объеме: $C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v$. Таким образом, разность теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянном объеме выражается через разность частных производных от энтропии:

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \right]. \quad (8.1)$$

Выражая $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v$ через якобиан и переходя к переменным T, p , получаем следующее выражение для $C_p - C_v$:

$$C_p - C_v = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,p)} \frac{\partial(T,p)}{\partial(T,V)} \right]. \quad (8.2)$$

Далее выносим за скобки частную производную $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ и раскрываем определитель Якоби $\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,p)}$:

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] \quad (8.3)$$

и, следовательно:

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (8.4)$$

Частную производную $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ удобно преобразовать, используя тождество $\frac{\partial(T,S)}{\partial(p,V)} = 1$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial(S,T)}{\partial(p,T)} = \frac{\partial(S,T)}{\partial(p,T)} \frac{\partial(p,V)}{\partial(T,S)} = -\frac{\partial(p,V)}{\partial(p,T)} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (8.5)$$

Подставляя (8.5) в (8.4), получаем выражение для $C_p - C_v$:

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2. \quad (8.6)$$

Для всех газов изотермическое увеличение давления приводит к уменьшению объема, то есть $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$. Поэтому из равенства (8.6) следует, что для всех газов теплоемкость при постоянном давлении больше теплоемкости при постоянном объеме: $C_p - C_v > 0$. Этот вывод носит самый общий характер, ибо пока в рассуждениях использовались только термодинамические соображения, не было сделано никаких предположений об особенностях взаимодействия частиц газа.

Формулу (8.6) можно видоизменить, опираясь на тождество для трех частных производных $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -1$:

$$C_p - C_v = T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V} = T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}. \quad (8.7)$$

На данном этапе конкретизируем модель газа. Будем считать, что состояние одного моля газа описывается уравнением Ван-дер-Ваальса в следующем виде:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (8.8)$$

Используя (8.8), несложно вычислить частные производные $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ и $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$, входящие в равенство (8.7):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}. \quad (8.9)$$

Сначала выразим температуру из (8.8) через давление и объем:

$$T = \frac{p}{R}(V-b) + \frac{a}{R} \frac{V-b}{V^2}. \quad (8.10)$$

Дифференцируя (8.10), приходим к выражению для производной $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{p}{R} - \frac{a}{RV^2} + \frac{2ab}{RV^3}. \quad (8.11)$$

Из (8.8) следует равенство $\frac{RT}{V-b} = p + \frac{a}{V^2}$, следующее, получаем:

$$C_p - C_v = \frac{p + \frac{a}{V^2}}{\frac{p}{R} - \frac{a}{RV^2} + \frac{2ab}{RV^3}} = R \frac{p + \frac{a}{V^2}}{p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} = R \frac{1 + \frac{a}{pV^2}}{1 - \frac{a}{pV^2} + \frac{2ab}{pV^3}}. \quad (8.12)$$

Очевидно, что при $V \rightarrow \infty$ становится пренебрежимо малым влияние взаимодействия молекул, газ по своим свойствам приближается к идеальному. Действительно, из (8.12) видно, что при $V \rightarrow \infty$ разность $C_p - C_v$ стремится к R , как у идеального газа. Полагая, что $\frac{a}{V^2} \ll 1$ и $b \ll V$, и отбрасывая малые величины второго порядка по сравнению с малыми величинами первого порядка, можно (8.12) привести к следующему виду:

$$C_p - C_v = R \frac{1 + \frac{a}{pV^2}}{1 - \frac{a}{pV^2} + \frac{2ab}{pV^3}} \approx R \frac{1 + \frac{a}{pV^2}}{1 - \frac{a}{pV^2}} \approx R \left(1 + \frac{2a}{pV^2}\right) \approx R \left(1 + \frac{2a}{RTV}\right). \quad (8.13)$$

Задача 9

Найти для газа Ван-дер-Ваальса выражения для изотермической сжимаемости γ_T и температурного коэффициента расширения при постоянном давлении α_p .

Решение

Изотермической сжимаемостью называется величина, определяемая формулой:

$$\gamma_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (9.1)$$

Температурный коэффициент расширения при постоянном давлении равен:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (9.2)$$

Если известны γ_T , α_p и теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad (9.3)$$

то можно найти все 12 частных производных, связывающих термодинамические переменные p, V, T, S .

Вычислим значение γ_T для идеального газа. Из уравнения состояния идеального газа $pV = RT$ имеем:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{RT}{p^2} = -\frac{V}{p}. \quad (9.4)$$

Отсюда:

$$\gamma_T = -\frac{1}{p} = -\frac{V}{RT}. \quad (9.5)$$

С ростом давления величина γ_T уменьшается.

Найдем температурный коэффициент объемного расширения α_p для идеального газа. Из уравнения состояния идеального газа следует, что:

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

Тогда коэффициент α_p будет равен:

$$\alpha_p = \frac{1}{T} = \frac{R}{pV}. \quad (9.7)$$

Теперь получим коэффициенты γ_T и α_p для газа Ван-дер-Ваальса.

Из уравнения Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (9.8)$$

следует:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = -\frac{V^3 RT - 2a(V-b)^2}{(V-b)^2 V^3} = -\frac{RT}{V^2} \cdot \frac{1 - \frac{V}{RT} \frac{2a}{V^2} \left(1 - \frac{b}{V}\right)^2}{\left(1 - \frac{b}{V}\right)^2}. \quad (9.9)$$

Из (9.8) получаем изотермическую сжимаемость:

$$\gamma_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{V}{RT} \cdot \frac{\left(1 - \frac{b}{V}\right)^2}{1 - \frac{V}{RT} \cdot \frac{2a}{V^2} \cdot \left(1 - \frac{b}{V}\right)^2}. \quad (9.10)$$

Нетрудно убедиться, что выражение (9.10) переходит в формулу (9.5) для идеального газа при $\frac{b}{V} \rightarrow 0$ и $\frac{2a}{pV^2} \rightarrow 0$.

Чтобы получить температурный коэффициент объемного расширения α_p реального газа, выразим сначала явным образом температуру из уравнения Ван-дер-Ваальса (9.7):

$$T = \frac{p}{R} (V - b) + \frac{a}{R} \frac{V - b}{V^2}. \quad (9.11)$$

Дифференцируя (9.11), получаем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{p}{R} - \frac{a}{RV^2} + \frac{2ab}{RV^3} = \frac{p}{R} \left(1 - \frac{a}{pV^2} + \frac{2a}{pV^2} \cdot \frac{b}{V} \right). \quad (9.12)$$

Из (9.12) легко получить окончательное выражение для температурного коэффициента объемного расширения α_p реального газа:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{pV} \cdot \frac{1}{1 - \frac{a}{pV^2} + \frac{2a}{pV^2} \cdot \frac{b}{V}}. \quad (9.13)$$

В формуле (9.13) легко прослеживается предельный переход к выражению (9.7) для идеального газа при $\frac{a}{pV^2} \rightarrow 0$ и $\frac{b}{V} \rightarrow 0$.

Задача 10

Найти изменение температуры при адиабатическом расширении реального газа в зависимости от давления.

Решение

Задача состоит в том, чтобы вычислить $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S$ для газа, состояние которого определяется уравнением Ван-дер-Ваальса.

Выражение для частной производной $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S$ представим, используя выражение для теплоемкости $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ и тождество (0.7): $\frac{\partial(T,S)}{\partial(p,V)} = 1$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{\partial(T,S)}{\partial(p,S)} = \frac{\partial(T,S)}{\partial(p,V)} \cdot \frac{\partial(p,V)}{\partial(p,T)} \cdot \frac{\partial(p,T)}{\partial(p,S)} = \frac{T}{C_p} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p}. \quad (10.1)$$

Частная производная $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$ была найдена в задаче 8 (8.11):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{p}{R} - \frac{a}{RV^2} + \frac{2ab}{RV^3}. \quad (8.11)$$

Подставляя (8.11) в (10.1), получаем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{c_p} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p} = \frac{RT}{pc_p} \cdot \frac{1}{1 - \frac{a}{pV^2} + \frac{2a}{pV^2} \frac{b}{V}}. \quad (10.2)$$

Если учесть, что $\frac{b}{V} \ll 1$ и $\frac{a}{pV^2} \ll 1$, то приходим к формуле:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \approx \frac{RT}{pc_p} \cdot \left(1 + \frac{a}{pV^2}\right). \quad (10.3)$$

Правая часть (10.3) положительна, поэтому при адиабатическом уменьшении давления температура газа Ван-дер-Ваальса должна снижаться. По мере увеличения давления эффект охлаждения газа становится слабее.

Задача 11

Если для некоторого вещества, необязательно газа, изотермический процесс является одновременно и адиабатическим, то, что можно сказать о зависимостях термодинамических параметров: давления p , объема V и температуры T ? Может ли в случае идеального или реального газа изотермический процесс быть одновременно адиабатическим?

Решение

Рассмотрим некий гипотетический процесс изменения объема, при котором температура остается постоянной – изотермический процесс. Для этого процесса найдем выражение для элементарного количества теплоты δQ , которым система обменивается с окружающими телами, и положим $\delta Q = 0$. Отсюда найдем условия того, что изотермический процесс одновременно является адиабатическим.

По первому началу термодинамики:

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (11.1)$$

Если внутреннюю энергию U считать функцией от температуры T и объема V , то дифференциал dU можно представить следующим образом:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV. \quad (11.2)$$

Первое слагаемое в правой части равенства (11.2) при изотермическом процессе исчезает, ибо $dT = 0$. Следовательно, δQ в изотермическом процессе представляется следующей формулой:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p dV. \quad (11.3)$$

Частную производную $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ выразим через функции, содержащие давление p , объем V и температуру T , переходя к естественным аргументам внутренней энергии V и S :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial(U,T)}{\partial(V,T)} = \frac{\partial(U,T)}{\partial(S,V)} \frac{\partial(S,V)}{\partial(V,T)} = -\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \right]. \quad (11.4)$$

Из основного термодинамического тождества $dU = T dS - p dV$ следуют равенства: $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$ и $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$. Тогда выражение для $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ принимает вид:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} \left[T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + p \frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)} \right] = -\left[T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} + p \right]. \quad (11.5)$$

Представляя частную производную $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$ якобианом $\frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)}$ и используя тождество $\frac{\partial(T,S)}{\partial(p,V)} = 1$, приводим выражение для $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ к следующему виду:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\left(T \frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)} \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} + p \right) = -T \frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)} \frac{\partial(p,V)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} - p. \quad (11.6)$$

Окончательно получаем для $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -T \frac{\partial(p,V)}{\partial(V,S)} \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} - p = T \frac{\partial(p,V)}{\partial(T,V)} - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (11.7)$$

Подставляя (11.7) в (11.3), приходим к выражению для элементарного количества теплоты δQ , которым данная система обменивается с окружающими телами:

$$\delta Q = \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV + p dV = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV. \quad (11.8)$$

Таким образом, необходимым условием того, что процесс одновременно является изотермическим и адиабатическим, оказывается равенство нулю частной производной:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0. \quad (11.9)$$

Обратившись к уравнению состояния одного моля идеального газа $pV = RT$, приходим к равенству $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}$. Следовательно, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \neq 0$, и в случае идеального газа изотермический процесс не может быть адиабатическим. Аналогичным образом можно получить выражение для частной производной $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ в случае газа Ван-дер-Ваальса, если использовать уравнение состояния в виде $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$. Таким образом, для газа Ван-дер-Ваальса $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \neq 0$ тоже, и изотермическое изменение объема обязательно будет сопровождаться обменом теплом с окружающими телами. Если учесть, что состояние реального газа в изотермическом процессе описывается кривыми Эндрюса, содержащими горизонтальный участок, на котором $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$, то можно убедиться, что и в этом случае изотермический процесс одновременно не может быть адиабатическим. Действительно, для частных производных, в которые входят параметры p , V , T , справедливо тождество:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1. \quad (11.10)$$

Отсюда следует равенство:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \quad (11.11)$$

Очевидно, что на горизонтальном участке изотермы Эндрюса выполняются оба равенства: $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = 0$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$, поэтому из $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$ и (11.11) не следует, что $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ обращается в нуль, и может быть $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \neq 0$. Действительно, переход от одной точки на горизонтальном участке одной изотермы Эндрюса к точке на горизонтальном участке другой изотермы Эндрюса при одном и том же объеме сопровождается изменением давления. Следовательно, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \neq 0$ для реальных газов, описываемых изотермами Эндрюса, изотермический процесс не может быть одновременно адиабатическим. Здесь полезно подробнее рассмотреть процесс изменения объема вдоль изотермы Эндрюса на горизонтальном участке, когда находятся в равновесии две фазы: жидкая и газообразная. Пусть для определенности объем увеличивается. При этом остаются неизменными как температура, так и давление. Расширяющийся газ создает давление на, допустим, подвижный

поршень: совершается положительная работа. За счет какой энергии совершается эта работа? Работа совершается вследствие того, что увеличивается объем насыщенного пара над поверхностью жидкости. Поскольку давление и температура остаются постоянными, постоянной остается и концентрация молекул газа, но полное количество молекул газа увеличивается: часть молекул из жидкости переходит в газ. Для того, чтобы произошел этот переход, необходим подвод тепла. Поэтому изотермическое расширение обязательно должно сопровождаться тепловым обменом с окружающими телами, то есть процесс не может быть адиабатическим.

Возвращаясь к условию задачи, можно привести равенство $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0$ в качестве условия того, что изотермический процесс одновременно является адиабатическим. Ни для идеального, ни для реального газа изотермический процесс одновременно адиабатическим быть не может. Естественно, возникает вопрос, существуют ли вообще системы, для которых изотермический процесс одновременно является адиабатическим. Приведенные выше рассуждения, показывают, что искать подобные системы следует среди тех, для которых выполняется равенство $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0$ или, как следует из тождества (11.10), $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0$ или $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$. Примером такой системы является вода при температуре 4°C. Известно, что при этой температуре вода имеет максимум плотности и, соответственно, фиксированная масса воды имеет минимальный объем. Отсюда $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0$ при 4°C. Из (11.10) следует, что $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0$, так как для воды очевидно $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$. Действительно, изотерма воды, соответствующая 4°C, является в то же время и адиабатой (см. подробнее [6], с.66–70).

Литература

1. В. В. Еремин, С. И. Каргов, Н. Е. Кузьменко, Реальные газы. Уравнения состояния, термодинамические свойства, статистическое описание. Методическая разработка для студентов химических факультетов университетов. Под общей редакцией проф. О. М. Полторака, Москва 1998 г. Таблица значений постоянных Ван-дер-Ваальса по адресу: [http://www.chem.msu.su/rus/teaching/realgases/chap1\(3\).html](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/realgases/chap1(3).html)
2. Сборник задач по общему курсу физики. Термодинамика и молекулярная физика. Под ред. Д. В. Сивухина, М., Наука, 1976, 203с.
3. А. К. Кикоин, И. К. Кикоин, Молекулярная физика, М., Наука, 1976, 478 с.

4. С. Э. Фриш, А. В. Тиморева, Курс общей физики, т. 1, М. Изд физ.-мат лит., 1962, 467 с.
5. Д. В. Сивухин. Общий курс физики в пяти томах. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика, Физматлит, 2005, 544 с.
6. Ю. Б. Румер, М. Ш. Рывкин. Термодинамика, статистическая физика и кинетика, М., Наука, 1972, 400 с.

Приложение

Таблица постоянных Ван-дер-Ваальса из [1] (1 бар=10⁵ Па)

Газ	$a,$ л ² бар моль ⁻²	$b,$ см ³ моль ⁻¹	Газ	$a,$ л ² бар моль ⁻²	$b,$ см ³ моль ⁻¹
He	0.03457	23.70	NO	1.358	27.89
Ne	0.2135	17.09	NO ₂	5.354	44.24
Ar	1.363	32.19	H ₂ O	5.536	30.49
Kr	2.349	39.78	H ₂ S	4.490	42.87
Xe	4.250	51.05	NH ₃	4.225	37.07
H ₂	0.2476	26.61	SO ₂	6.803	56.36
N ₂	1.408	39.13	CH ₄	2.283	42.78
O ₂	1.378	31.83	C ₂ H ₄	4.530	5.714
Cl ₂	6.579	56.22	C ₂ H ₆	5.562	63.80
CO	1.505	39.85	C ₃ H ₈	8.779	84.45
CO ₂	3.640	42.67	C ₆ H ₆	18.24	115.4

**Скобло Юрий Эдуардович, доцент кафедры оптики
Ткаченко Татьяна Леонидовна,
старший преподаватель кафедры общей физики – 1**

Учебно-методическое пособие для студентов физического факультета.

**РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПОВЫШЕННОЙ СЛОЖНОСТИ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ И
МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКЕ**

Подписано в печать 17.03.2021 с оригинал-макета заказчика.
Ф-т 30х42/4, Усл. печ. л. 2,5. Тираж 50 экз.