

Раздел 4.

Задачи по термодинамике

1. Первое начало термодинамики

Задача №1

Показать, что дифференциальное выражение для элементарной работы $\delta A = \sum_1^{n-1} Y_i dx_i$ не является полным дифференциалом.

Найти	$\oint dA \neq 0$
Дано	$\delta A = \sum_1^{n-1} Y_i dx_i$

Решение

Решение любой физической задачи начинается с выбора системы отсчета (СО), которая в современной физике эквивалентна физической лаборатории. Однако делаются попытки не выполнять этот этап решения задачи ссылкой, что СО “работает только в механике”. Система отсчета – это общезначимое понятие. И с момента создания СТО, в которой показывается относительность длины, длительности, объема, силы и других величин, используемых в термодинамике, становится ясно, что СО “работает” и в термодинамике. Поэтому выберем систему отсчета, назвав ее образно “Термодинамическая система”.

Следующим этапом решения задачи является составление чертежа (схемы и т. д.) в выбранной СО. В данной задаче этого делать не придется ввиду ее абстрактности. Поэтому приступим к непосредственному аналитическому решению.

В термодинамике используются как функции состояния, так и функции процесса. Для первых справедливо утверждение, что при совершении системой замкнутого процесса эти функции принимают прежнее значение,

что математически выражается в том, что $\oint dU = 0$, где в данном случае под

U понимается функция состояния – внутренняя энергия. В задаче требуется доказать, что работа в термодинамике не является функцией состояния, а потому интеграл по замкнутому процессу от дифференциала этой функции не будет равен нулю. Убедимся в этом.

Состояние термодинамической системы определяется температурой T

и внешними параметрами $x_i, i = 1, 2, 3 \dots n-1$. В выражении элементарной работы дифференциал температуры отсутствует. Это означает, что коэффициент при dT равен нулю. Но если допустить, что δA является полным дифференциалом некоторой функции $\Phi(T, x_i)$, то на основании предыдущего следует, что $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{x_i} = 0$. Соответственно получаем

$$Y_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_i}\right)_{T, x_j}$$

Воспользуемся свойством сопряженности коэффициентов

полного дифференциала: $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial x_i} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial T}$, откуда следует, что $\frac{\partial Y_i}{\partial T} = 0$. Но это означает, что не может быть уравнения состояния, которое обычно записывается так: $Y_i = Y_i(T, x_1, x_2 \dots x_{n-1})$. Следовательно, сделанное допущение невозможно, элементарная работа не может быть полным дифференциалом, работа является функцией процесса.

Задача №2

Показать, что элементарная работа поляризации единицы объема изотропного диэлектрика $\delta A = -\overset{\cdot}{E} d\overset{\cdot}{P}$.

Решение

Выберем СО “Термодинамическая система-диэлектрик”

Поместим диэлектрик между пластинами плоского конденсатора, на обкладках которого разность потенциалов равна $\varphi_1 - \varphi_2 = El$, где E - напряженность электрического поля в конденсаторе, l - расстояние между пластинами. В электрическом

поле диэлектрик поляризуется, такое состояние его характеризуется вектором поляризации $\overset{\cdot}{P}$. Для изменения состояния поляризации нужно изменить напряженность электрического поля, а это достигается изменением заряда на пластинах конденсатора. Элементарная работа внешних сил (источника зарядов) по изменению величины заряда на dq равна:

$$\delta A' = (\varphi_1 - \varphi_2) dq = E l dq$$

Для плоского конденсатора известно, что $D = \omega = \frac{q}{S}$, откуда $dq = S dD$, поэтому формула (1) запишется так: $\delta A' = E l S dD$. А для элементарной работы самой термодинамической системы (в расчете на единицу объема) получаем:

$$\delta A = -E dD = -\overset{\mathbf{I}}{E} d\overset{\mathbf{I}}{D},$$

где переход к скалярному произведению возможен ввиду изотропности диэлектрика (векторы электрической напряженности и индукции в этом случае всегда параллельны друг другу).

Воспользуемся экспериментальным соотношением: $\overset{\mathbf{I}}{D} = \varepsilon_0 \overset{\mathbf{I}}{E} + \overset{\mathbf{I}}{P}$, где $\overset{\mathbf{I}}{P}$ - вектор поляризации диэлектрика (электрический момент единицы объема). Тогда выражение для работы термодинамической системы запишется так:

$$\delta A = -d \left(\frac{\varepsilon_0 E^2}{2} \right) - \overset{\mathbf{I}}{E} d\overset{\mathbf{I}}{P},$$

где первый член связан с работой внешнего источника зарядов, затраченная энергия перешла в энергию электрического поля плоского конденсатора; второй член определяет работу, связанную с поляризацией диэлектрика.

Придадим второму члену иной вид.

$$\delta A_{\text{поляризация}} = -\overset{\mathbf{I}}{E} d\overset{\mathbf{I}}{P} = -d \left(\overset{\mathbf{I}}{E} \overset{\mathbf{I}}{P} \right) + \overset{\mathbf{I}}{P} d\overset{\mathbf{I}}{E},$$

где первое слагаемое определяет потенциальную энергию поляризованного диэлектрика, а второе слагаемое – искомая работа по поляризации диэлектрика, работа по раздвижению зарядов структурных частиц. Вектор $\overset{\mathbf{I}}{P}$ является аналогом обобщенной силы, а вектор $\overset{\mathbf{I}}{E}$ - аналог обобщенной координаты в “привычном” выражении механической работы.

Задача №3

Получить и исследовать выражение работы, совершаемой 1 кмолем идеального газа при политропическом процессе расширения в зависимости от показателя политропы n , если энергоемкость

процесса постоянна и равна $C = \frac{n-\gamma}{n-1}C_v$, $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$.

Найти	A
Дано	$C = \frac{n-\gamma}{n-1}C_v$, $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$.

Решение

Прежде чем проводить решение данной задачи, обсудим физически важный вопрос, который имеет не только терминологический характер. Дело в том, что в середине

XIX века, благодаря работам Майера, Джоуля и Гельмгольца, был установлен великий закон природы – закон сохранения и превращения энергии (ЗСПЭ). Одновременно был отвергнут мифический теплород, а вместе с ним и тепловая энергия. Помимо кинетической и потенциальной энергий, была введена внутренняя энергия. В связи с этими принципиальными изменениями в физике анахронизмом оставался вопрос о названии величины, определяющей изменение внутренней энергии при изменении температуры тела на один градус. Прежнее название этой величины – теплоемкость, связанное с гипотетическим теплородом, должно быть заменено. Этот процесс задержался на десятки лет. Но это же нужно когда-нибудь сделать! Поэтому будем называть физическую величину, численно равную количеству энергии, которую нужно сообщить телу, чтобы изменить его температуру на один градус ЭНЕРГОЕМКОСТЬЮ (по аналогии с емкостью).

В данной задаче рассматривается политропический процесс. Под таким процессом понимается термодинамический процесс, в котором энергоемкость системы считается постоянной величиной.

Выберем СО “Сосуд с идеальным газом”. Рисунка делать не будем (нарисовать колбу – это было бы просто бессмысленно).

Для решения задачи необходимо воспользоваться ЗСПЭ в форме 1-го начала термодинамики, формулу которого запишем так:

$$dQ = dU + dA. \quad (1)$$

Равенство (1) утверждает, что энергия, полученная термодинамической системой извне dQ , пойдет как на увеличение внутренней энергии системы dU , так и на совершение системой работы dA . (В дальнейшем для

обозначения элементарной работы будем использовать значок d , путаницы и недоразумения не должно быть, так как в **Задаче №1** мы доказали, что работа не является функцией состояния и не обладает полным дифференциалом).

Из выражения (1) определим dA :

$$dA = dQ - dU.$$

Для конечных величин предыдущая формула может быть записана так:

$$A = \int_{T_1}^{T_2} dQ - \int_{T_1}^{T_2} dU, \quad (2)$$

где указан интервал температуры, в пределах которого происходит политропический процесс.

По определению $C = dQ/dT$, откуда $dQ = C dT$, соответственно $dU = C_V dT$, C и C_V - энергоемкости в произвольном политропическом и изохорическом процессах.

Составляя выражение (2), получаем:

$$A = (C - C_V)(T_2 - T_1). \quad (3)$$

Воспользуемся условием задачи о связи между энергоемкостями и произведем элементарные преобразования. Учитывая формулу Роберта Майера $C_p = C_V + R$, тогда

$$A = \frac{R}{1-n}(T_2 - T_1). \quad (4)$$

Проведем анализ выражения (4). По условию задачи газ расширяется, это означает, что совершается положительная работа $A > 0$. Пусть показатель политропы $n > 1$, тогда правая сторона формулы (4) оказывается отрицательным числом. Равенство (4) будет возможно, если $T_2 < T_1$, то есть в данном процессе газ охлаждается.

Если показатель политропы меньше единицы $n < 1$, то соответствующие рассуждения приводят к тому, что рассматриваемый процесс происходит при нагревании газа.

Для анализа третьего случая, когда $n = 1$, запишем формулу (4) так:

$$A(1-n) = R(T_2 - T_1). \quad (5)$$

Из соотношения (5) следует, что процесс происходит при неизменной температуре.

Задача №4

Определить разность молярных энергоемкостей $C_p - C_v$ газа Ван-дер-Ваальса, если для этого газа справедливо соотношение

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}.$$

Найти	$C_p - C_v$
Дано	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$

Решение

Выберем СО “Термодинамическая система -реальный газ Ван - дер – Ваальса”. Под энергоемкостью системы понимается физическая величина, численно равная энергии, сообщению (отнятию) которой изменяет температуру системы на один градус. Различают удельную и молярную энергоемкости в зависимости от массы термодинамической системы. Так как процесс энергопередачи может идти при разных термодинамических условиях, то у энергоемкости ставится соответствующий индекс, указывающий на тот параметр, который остается неизменным в процессе энергопередачи. В нашей задаче находится разность молярных энергоемкостей в изобарическом и изохорическом процессах.

В изобарическом процессе для изменения температуры на один градус требуется больше энергии, чем при изохорическом процессе. Дело в том, что при изобарическом процессе не только изменяется внутренняя энергия системы, но и совершается работа.

В условии задачи дается величина $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$, которая определяет изменение внутренней энергии при изменении объема термодинамической системы. Эта величина отлична от нуля только для реального газа, так как молекулы идеального газа не взаимодействуют на расстоянии и поэтому изменение объема идеального газа не приводит к изменению его внутренней энергии. Отметим еще одно отличие реального газа от идеального: его молекулы обладают некоторым собственным объемом, в первом приближении это отличие не влияет на внутреннюю энергию реального газа. В уравнении Ван-дер-Ваальса эти отличия реального газа от идеального учитываются постоянными a и b .

Для решения задачи воспользуемся формулой, выражающей 1-е начало термодинамики:

$$dQ = dU + dA. \quad (1)$$

Преобразуем это выражение. Предположим, что внутренняя энергия является функцией объема и температуры системы (используя уравнение состояния системы эту зависимость можно выразить и через другие параметры, целесообразность этого зависит от условия задачи). Тогда приращение внутренней энергии можно представить так:

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

Элементарную работу представим так (в изобарическом процессе):

$$dA = p dV. \quad (3)$$

Используя (2) и (3), уравнение (1) перепишем для изобарического процесса

$$\left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{dV}{dT} \right)_p. \quad (4)$$

Учитывая, что $\left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = C_p$, $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$, выражение (4) перепишем так:

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{dV}{dT} \right)_p. \quad (5)$$

Воспользуемся данными задачи, условие (5) принимает вид:

$$C_p - C_V = \left(p + \frac{a}{V^2} \right) \left(\frac{dV}{dT} \right)_p. \quad (6)$$

Составим производную $\left(\frac{dV}{dT} \right)_p$, используя уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left[\frac{d}{dT} \left(p + \frac{a}{V^2} \right) \right]_p (V - b) + \left(p + \frac{a}{V^2} \right) \left[\frac{d}{dT} (V - b) \right]_p = R, \quad \text{или}$$

$$-\frac{2a}{V^3} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p (V - b) + \left(p + \frac{a}{V^2} \right) \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = R.$$

Выразим из последнего равенства искомую производную:

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_P = \frac{R}{\left(p + \frac{a}{V^2}\right) - \frac{2a}{V^3}(V-b)}. \quad (7)$$

Выражение (7) можно дополнительно преобразовать, используя уравнение Ван-дер-Ваальса. В результате элементарных алгебраических действий окончательно получаем:

$$C_P - C_V = \left(p + \frac{a}{V^2}\right) \frac{V-b}{T} \cdot \frac{1}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}}. \quad (8)$$

В идеальном газе нет взаимодействия частиц на расстоянии и частицы не обладают собственным объемом, откуда постоянные a и b равны нулю, и из (8) мы тотчас же получаем уравнение Роберта Майера, справедливое для идеального газа:

$$C_P - C_V = R. \quad (9)$$

Задача №5

Показать, что в интервале от $0 \leq t \leq 4^0\text{C}$ вода при адиабатическом сжатии охлаждается (а не нагревается как другие жидкости и газы).

		Решение
Найти	$dT_{0 \leq t \leq 4^0\text{C}}$	Выберем СО “Термодинамическая система – вода” Воспользуемся 1-м началом термодинамики:
Дано	α	
	β	
	$dQ = 0$	

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

Т.к. $\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$, $\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dp}$,

то $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta}$, поэтому $dQ = C_V dT + \left(T \frac{\alpha}{\beta}\right) dV$. В адиабатном процессе $dQ=0$, поэтому

$$dT = -T \frac{\alpha}{\beta C_V} dV.$$

У воды в интервале $0 \leq t \leq 4^0 C$ коэффициент $\alpha < 0$, при адиабатном сжатии $dV < 0$. Следовательно, вода в указанном интервале температуры охлаждается.

Задача №6

Доказать, что изотерма не может дважды пересечь адиабату.

Решение

СО “Термодинамическая система – идеальный газ”

Проведем доказательство от противного. Пусть изотерма дважды пересекает адиабату в т. A и т. C . Рассмотрим замкнутый цикл $ABCA$. Для него (см. рис.)

$$\oint pdV \neq 0. \quad (1)$$

С другой стороны, энтропия системы в состояниях A и C одинакова, т.е. $S_1 = S_2$. Поэтому

$$A = Q = \oint_{ABCA} TdS = T \int_{ABCA} dS = 0 \quad (2)$$

Но это противоречит сделанному предположению (1). Таким образом, термодинамические состояния, достижимые из первоначального состояния изотермически, недоступны при переходе из этого состояния адиабатически.

Найти	$\oint pdV$
Дано	$pV = Const$ $pV^\gamma = Const'$

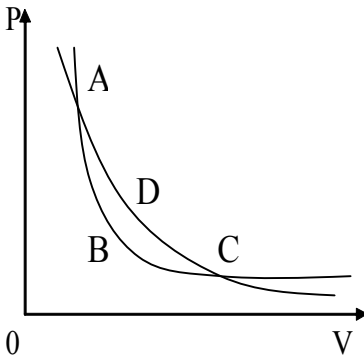


Рис. 1

Задача №7

На диаграмме (pV) площади, образующиеся при пересечении изотермы Ван-дер-Ваальса экспериментальной прямой изотермой-изобарой, соответствующей равновесию жидкость – пар, одинаковы.

Найти	$s_1 = s_2$
Дано	$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$ $\begin{cases} p = \text{Const} \\ T = \text{Const}' \end{cases}$

Сделаем чертеж.

$$T \oint dS = \oint dU + \oint pdV. \quad (2)$$

Так как $\oint dS = 0$, $\oint dU = 0$, то и $\oint pdV = 0$, откуда тотчас же следует, что $s_1 = s_2$. Это утверждение называется правилом Максвелла.

Решение

Выберем СО “Термодинамическая система –реальный газ”.

Воспользуемся основным термодинамическим тождеством:

$$TdS = dU + pdV. \quad (1)$$

применим его к изотермическому циклу $a b c d e a$:

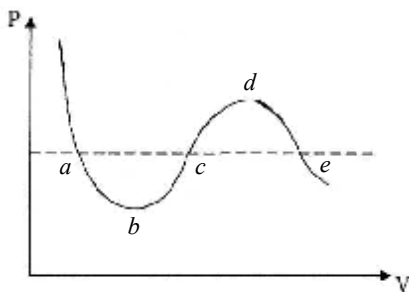


Рис. 2

2. Второе начало термодинамики

Задача №8

Найти изменение энтропии тела для случая расширения его при постоянном давлении.

Найти	dS	Решение
Дано	$p = \text{const}$ $dV > 0$	Выберем СО “Термодинамическая система – твердое тело”.

Составим приращение энтропии, рассматривая ее как функцию давления и объема:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P dV + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V dp. \quad (1)$$

Так как по условию задачи давление считается постоянным, то второй член оказывается равным нулю. Таким образом,

$$(dS)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P dV. \quad (2)$$

Учтем, что энтропия должна быть функцией температуры, тогда представим производную в (2) как производную от сложной функции:

$$(dS)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV. \quad (3)$$

Воспользуемся математической формулировкой 2-го начала термодинамики:

$$dQ = T dS. \quad (4)$$

Теперь составим приращение энтропии, считая ее функцией температуры и давления, и подставим в формулу (3):

$$dQ = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \right]. \quad (5)$$

Снова учтем, что процесс расширения происходит при постоянном давлении. Тогда:

$$(dQ)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT. \quad (6)$$

Из этого соотношения выразим $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \frac{C_p}{T}. \quad (7)$$

В выражении (3) стоит величина $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$, которая может быть выражена через коэффициент объемного расширения: $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha V$. Составляя выражение (3), окончательно получаем:

$$(dS)_p = \frac{C_p}{T} \cdot \frac{1}{\alpha V} dV. \quad (8)$$

В выражении (8) все величины, стоящие в правой части равенства, заведомо положительные числа. Поэтому можно утверждать, что в случае расширения тела при постоянном давлении его энтропия возрастает.

Задача №9

Вычислить изменение энтропии одного моля идеального газа при расширении по политропе $pV^n = \text{Const}$ от объема V_1 до объема V_2 . Рассмотреть частные случаи изотермического, адиабатического, изобарического процессов.

Найти	ΔS	
Дано	$pV^n = \text{Const}$	Решение Выберем СО “Термодинамическая система – идеальный газ”. Получим общее выражение для изменения энтропии. Для этого воспользуемся формулой 2-го начала термодинамики $dS = \frac{dQ}{T}$,
	$V_1 < V_2$	
	1. $pV = \text{Const}$	
	2. $\frac{V}{T} = \text{Const}$	
	3. $pV^\gamma = \text{Const}$	

в которую подставим выражение 1-го начала

$dQ = C_V dT + pdV$. Объединяя эти выражения, получаем:

$$S = \int \frac{C_V dT + pdV}{T}. \quad (1)$$

Для преобразования выражения (1), воспользуемся уравнение состояния идеального газа (в количестве 1-го моля):

$$pV = RT \Rightarrow T = \frac{pV}{R} \Rightarrow dT = \frac{pdV + Vdp}{R}. \quad (2)$$

Тогда (с учетом формулы Роберта Майера) выражение (1) принимает вид:

$$S = \int \frac{C_V dp}{p} + \int \frac{C_p dV}{V} = C_V \ln p + C_p \ln V + S_0. \quad (3)$$

Составим выражение (3) для двух состояний газа и вычтем одно из другого:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (4)$$

Преобразуем выражение (4), используя уравнение политропического процесса:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{-n}. \quad (5)$$

Тогда вместо (4) получаем:

$$\Delta S = (C_p - nC_V) \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (6)$$

Применим формулу (6) для анализа указанных процессов.

1. $n = 1$, уравнение политропы принимает вид: $pV = \text{const}$. Но это есть уравнение Бойля – Мариотта, уравнение изотермического процесса. Воспользуемся уравнением Роберта Майера: $C_p - C_V = R$. Формула (6) суще-

ственно упрощается: $\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$. Так как $V_2 > V_1$, то в процессе изотер-

мического расширения газа его энтропия увеличивается $\Delta S > 0$.

2. $n=0$, уравнение политропы принимает вид $p = \text{const}$. Этому условию соответствует изобарический процесс, аналитически выражаемый фор-

мулой закона Гей Люсака: $\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$. Формула (4) упрощается, так как $\ln 1 = 0$:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} > 0.$$

3. $n = \gamma = \frac{C_p}{C_V}$. Такой процесс является адиабатическим. Уравнение

политропы в этом процессе запишется так: $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$. Тогда формулу (4) можно преобразовать:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} - \gamma C_V \ln \frac{V_2}{V_1} = \left(C_p - \frac{C_p}{C_V} C_V \right) \ln \frac{V_2}{V_1} = 0.$$

В адиабатическом процессе энтропия системы не изменяется.

Задача №10

Основываясь на том, что энтропия является однозначной функцией состояния, доказать справедливость соотношения:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad \text{для любой однородной системы.}$$

Решение

Найти	$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$	Систему отсчета свяжем с любой однородной термодинамической системой. Выражение, которое требуется доказать, по сути дела является уравнением состояния, соединяющее как термические, так и калорические функции и параметры. Воспользуемся формулой 2-го начала термодинамики
Дано	$S = S(V, T)$	

$dS = \frac{dQ}{T}$, которую преобразуем, используя математическое выражение 1-го начала $dQ = dU + dA$, заменив в нем выражение полного дифференциала внутренней энергии и элементарной работы. Получаем:

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

Составим полный дифференциал энтропии, рассматривая ее как функцию объема и температуры:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV. \quad (2)$$

Сравнивая правые части выражений (1) и (2), получаем:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]. \quad (3)$$

Воспользуемся условием взаимности коэффициентов полного дифференциала:

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right]_V. \quad (4)$$

Или, учитывая соотношения (3):

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right) \right]_T = \frac{1}{T} \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]_T. \quad (5)$$

Соответственно для правой части (4):

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} \right]_V = -\frac{1}{T^2} \left\{ \left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_T + p \right\}_V + \frac{1}{T} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{\partial p}{\partial T} \right]_V. \quad (6)$$

Приравнявая выражения (5) и (6) и сокращая подобные члены с разными знаками, получаем искомое соотношение:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot T. \quad (7)$$

Соотношение (7) является не чем иным, как уравнение состояния термодинамической системы. Проще всего это можно проверить для идеального газа, так как первый член слева равен нулю, а производную можно составить, используя уравнение Клапейрона – Менделеева. Мы тотчас же получим тождество $0=0$.

Задача №11

Вычислить энтропию равновесного изотермического излучения.

Найти	S
Дано	$p=u/3$

Решение

Выберем в качестве системы отсчета “Термодинамическую систему - черное тело”. Воспользуемся объединенной формулой 1-го и 2-го начал термодинамики:

$$TdS = dU + pdV, \quad \text{или}$$

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

По условию задачи $p = u/3$, где u – это объемная плотность электромагнитной энергии и по закону Стефана – Больцмана равна $u = \sigma T^4$.

Подставим эти выражения в предыдущую формулу:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T}d(uV) + \frac{p}{T}dV = d\left(\frac{1}{T}\sigma T^4 V\right) + d\left(\frac{u}{3} \frac{1}{T}V\right) = \\ &= d(\sigma T^3 V) + d\left(\frac{1}{3}\sigma T^3 V\right) = \frac{4}{3}d(\sigma T^3 V) \end{aligned}$$

Если равны дифференциалы, то равны и дифференцируемые выражения с точностью до постоянной величины. Учитывая, что при $V=0$ и $S=0$, получаем ответ на поставленный вопрос:

$$S = \frac{4}{3}\sigma T^3 V.$$

Задача №12

Показать, что удельные свободные энергии при фазовом переходе 2-го рода в фазах одинаковы.

Найти	$f_1 = f_2$
Дано	$m = m_1 + m_2$
	$dm_1 = -dm_2$

Решение

Выберем СО “Термодинамическая система”. Составим выражение для удельной свободной энергии всей термодинамической системы:

$$f = f_1 + f_2.$$

Так как система замкнута, то

$$dF = f_1 \cdot dm_1 + f_2 \cdot dm_2 = 0.$$

С другой стороны, по той же причине:

$$dm_1 = -dm_2.$$

Следовательно,

$$dm_1(f_1 - f_2) = 0,$$

откуда $f_1 = f_2$.

Задача №13

Найти выражение свободной энергии одного киломоля газа Ван-дер-Ваальса и показать, что убыль ее при изотермических процессах равна работе изотермического расширения газа.

Решение

Найти	$F, \Delta F, A$
Дано	$T = \text{Const}$ a, b

Свяжем СО с термодинамической системой – с газом Ван-дер-Ваальса.

Воспользуемся формулой, с помощью которой вводится свободная энергия:

$$F = U - TS \quad (1)$$

Для преобразования формулы (1) применим формулу 2-го начала

термодинамики: $dS = \frac{dQ}{T}$. (2)

Подставляя значение $dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]dV$ в (2) и учиты-

вая, что имеем дело с газом Ван-дер-Ваальса, т.е. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$, получаем:

$$dS = \frac{1}{T} C_V dT + \frac{1}{T} \cdot \frac{RT}{V-b} dV. \quad (3)$$

Проинтегрируем полученное выражение:

$$S = C_V \ln T + R \ln(V-b) + S_0. \quad (4)$$

Составим выражение для внутренней энергии реального газа:

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV,$$

где для газа Ван-дер-Ваальса $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2}$.

Тогда, после интегрирования, получаем:

$$U = C_V T - \frac{a}{V} + U_0. \quad (5)$$

Подставим выражения (4) и (5) в формулу (1):

$$F = (C_V - S_0)T - C_V T \ln T - RT \ln(V - b) - \frac{a}{V} + U_0. \quad (6)$$

Выражение (6) можно написать дважды для начального и конечного состояния газа, который расширяется в изотермическом процессе. Тогда

$$\begin{aligned} \Delta F &= F_2 - F_1 = -RT \ln(V_2 - b) - \frac{a}{V_2} + RT \ln(V_1 - b) + \frac{a}{V_1} = \\ &= RT \ln \frac{V_1 - b}{V_2 - b} + \frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Далее подсчитаем работу газа при изотермическом расширении:

$$\begin{aligned} A &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \left[\frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \right] dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{d(V - b)}{V - b} - a \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^2} = \\ &= RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} - a \left(-\frac{1}{V_2} + \frac{1}{V_1} \right), \end{aligned} \quad (8)$$

где использовано уравнение Ван-дер-Ваальса.

Из сравнения выражений (7) и (8) устанавливаем, что при изотермическом расширении реального газа работа совершается за счет уменьшения свободной энергии. Именно по этой причине часть внутренней энергии термодинамической системы исторически получила название “свободная энергия”.

Задача №14

Вычислить для равновесного излучения следующие характеристические функции: внутреннюю энергию U , свободную энергию F , термодинамический потенциал Гиббса Φ , энтальпию J .

Решение

Найти	U, F, Φ, J
Дано	$p = \frac{1}{3}u = \frac{1}{3}\sigma T^4$ $U = U(S, V)$ $F = F(T, V)$ $\Phi = \Phi(T, p)$ $J = J(S, p)$

В качестве СО выберем “Термодинамическую систему” связанную с равновесным излучением, для которой производится расчет характеристических функций.

Зная формулу закона Стефана – Больцмана, можно рассчитать внутреннюю энергию излучения:

$$U = uV = \sigma T^4 V. \quad (1)$$

Однако это выражение не является характеристической функцией, так как по определению (см. условие задачи) внутренняя энергия должна быть выражена как функция энтропии и объема. Займемся этим переходом от одних переменных к другим. Для этого воспользуемся основным термодинамическим тождеством, из которого тотчас же получаем интегральное выражение с точностью до постоянных интегрирования, которые мы примем равными нулю:

$$S = \int \frac{dU}{T} + \int \frac{pdV}{T} = \frac{U}{T} + \frac{pV}{T}. \quad (2)$$

Если воспользоваться условием задачи и выражением (1), то для энтропии получаем:

$$S = \frac{\sigma T^4 V}{T} + \frac{1}{3} \frac{\sigma T^4 V}{T} = \frac{4}{3} \sigma T^3 V. \quad (3)$$

Из формулы (3) выразим температуру и подставим ее значение в (1):

$$U = \sigma V \left(\frac{3S}{4\sigma V} \right)^{\frac{4}{3}}. \quad (4)$$

В представлении (4) внутренняя энергия равновесного излучения дана в виде, когда ее можно назвать характеристической функцией состояния.

Соответственно поступаем и с выражением для свободной энергии:

$$F = U - TS = \sigma T^4 V - T \frac{4}{3} \sigma T^3 V = -\frac{1}{3} \sigma T^4 V. \quad (5)$$

Формула (5) определяет свободную энергию как характеристическую функцию состояния равновесного излучения.

Аналогично поступаем с выражением для термодинамического потенциала Гиббса:

$$\Phi = F + pV = -\frac{1}{3}\sigma T^4 V + \frac{1}{3}\sigma T^4 V = 0 \quad (6)$$

Мы получили необычный, но очень важный результат: у равновесного излучения термодинамический потенциал, а, следовательно, и химический потенциал равен нулю. Это означает, что число частиц в равновесном излучении не является интегралом состояния. С другой стороны, можно утверждать, что термодинамический потенциал Гиббса не является характеристической для равновесного излучения. Это связано с тем, что температура и давление в равновесном излучении не являются независимыми переменными (см. условие задачи).

Не представляет труда преобразовать и формулу для энтальпии:

$$\begin{aligned} J = U + pV &= \sigma T^4 V + \frac{1}{3}\sigma T^4 V = \frac{4}{3}\sigma T^4 V = T \cdot \frac{4}{3}\sigma T^3 V = \\ &= T S = S \cdot \left(\frac{3p}{\sigma}\right)^{\frac{1}{4}}. \end{aligned} \quad (7)$$

Задача №15

Определить условия равновесия двухфазной системы из разных веществ (вода + керосин).

Найти	p, V, T	Решение
Дано	N_1, N_2 V_1, V_2 U_1, U_2	СО назовем “Термодинамическая система – смесь разнородных жидкостей”. Учитывая замкнутость системы, можно составить следующие соотношения: $S = N_1 S_1 + N_2 S_2,$ $N_1 = Const; \quad N_2 = Const;$ $N_1 U_1 + N_2 U_2 = U = Const \Rightarrow dU = 0;$ $N_1 V_1 + N_2 V_2 = V = Const \Rightarrow dV = 0.$

При термодинамическом равновесии, в силу не смешиваемости взятых жидкостей, $dN_1 = dN_2 = 0$ и соответственно $dS = 0$.

$$N_1 dU_1 + N_2 dU_2 = 0;$$

Тогда $N_1 dV_1 + N_2 dV_2 = 0;$

$$N_1 dS_1 + N_2 dS_2 = 0.$$

Откуда

$$N_1 \frac{dU_1 + p_1 dV_1}{T_1} + N_2 \frac{dU_2 + p_2 dV_2}{T_2} = 0;$$

$$N_2 \frac{dU_2 + p_1 dV_2}{T_1} - N_2 \frac{dU_2 + p_2 dV_2}{T_2} = 0.$$

Решая совместно эти соотношения, получаем:

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_2 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_2 = 0.$$

Последнее соотношение возможно, если

$$T_1 = T_2 \quad \text{и} \quad p_1 = p_2.$$

Мы получили стандартные условия равновесия двухфазной системы. Надобность в равенстве химических потенциалов отпадает, так как в каждой фазе лишь по одной, но разной компоненте, и жидкости, к тому же, не смешиваются.

Задача №16

Установить инвариантность давления при переходе от одной ИСО к другой.

Решение

Найти	$p = inv$
Дано	$V,$ p

Даны две инерциальные системы отсчета L, L^1 . Получим выражение для давления, исходя из его определения: давление - это физическая величина, численно равная силе, действующей на единицу площади. Так как мы будем рассматривать инвариантность давления в направлении движения, то площадка, к которой приложена сила, располагается перпендикулярно направлению движения и численно не изменяется при переходе от одной ИСО

к другой. Поэтому нас будет интересовать лишь формула преобразования силы, направленной вдоль движения, вдоль оси Ox . Из СТО известно, что в направлении движения величина силы в направлении движения – инвариант: $F'_x = F_x$. А тогда мы автоматически получаем и инвариантность давления: $p' = p = inv$.

Задача №17

Обсудить роль стенок, ограничивающих термодинамическую систему, учитывая эффекты СТО.

Найти	Δp
Дано	\vec{v}, S, p

Решение

Пусть термодинамическая система (газ) заключена в цилиндр, с которым связана СО L' . Относительно неподвижной ИСО цилиндр с газом движется со скоростью \vec{v} в направлении оси цилиндра. В релятивистской термодинамике стенки сосуда играют существенную роль, что будет показано ниже.

При движении сосуда задняя стенка, перемещая газ, совершает в единицу времени работу, равную pSv . Сам же газ, “толкая” переднюю стенку, совершает точно такую же работу. Следовательно, энергия “перетекает” через газ вперед. Так как скопления энергии не происходит, то, следовательно, энергия должна возвращаться обратно, но уже через боковые стенки. Этот поток энергии через газ вперед и через стенки назад увеличивает импульс системы (газа) и уменьшает импульс стенок.

Убедимся в реальности такого процесса на следующем мысленном эксперименте. Допустим, что обе торцовые стенки цилиндра одновременно (в СО L') быстро убираются и газ “освобождается” и будет стремительно расширяться в СО L' симметрично вперед и назад так, что центр масс не изменяет свое положение относительно центра масс стенок цилиндра.

Но наблюдателю в СО L “картина” процесса будет представляться по другому. Он обнаружит, что задняя стенка начнет удаляться раньше передней. Разницу времени можно определить по обычной формуле относительности временных промежутков:

$$\Delta t = \frac{\Delta t' + l' \frac{v}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{v}{c^2} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} l'$$

Наблюдатель в СО L установит, что стенки сообщают системе импульс силы

$$ps\Delta t = \nu pV'/c^2 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}.$$

Однако как и прежде центры масс стенок и системы совпадают. Это может быть только в том случае, если система в начальный момент обладала некоторым избытком импульса (тогда у стенок есть некоторая нехватка импульса), который в точности компенсируется импульсом, передаваемым в

течение времени Δt . Этот избыток импульса равен $pV'/c^2 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$.