

# ТЕРМОДИНАМИКА В ЗАДАЧАХ

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского

<i>З.М. Абахаева,</i>	<i>В.И. Бабаян</i>
-----------------------	--------------------

*Л.И. Гузева, Л.И. Карнаухова, Р.В. Синицына, Г.Н. Тен*

# ТЕРМОДИНАМИКА В ЗАДАЧАХ

Учебное пособие  
для студентов физического факультета

*2-е издание, переработанное и дополненное*

Издательство Саратовского университета  
2004

*Памяти учителя  
профессора А.Д. СТЕПУХОВИЧА  
посвящается*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс термодинамики и статистической физики как составная часть курса теоретической физики является фундаментальным при подготовке студентов различных физических специальностей университетов. Специалист-физик широкого профиля должен сочетать хорошую теоретическую подготовку с умением творчески применять полученные знания для решения конкретных задач и вопросов.

Термодинамика как наука об общих законах природы – законах сохранения, развития, равновесия, имеющая необычайно широкий круг физических приложений, лежит в основе изучения целого ряда специальных дисциплин физического профиля. Поэтому знание термодинамического метода исследования и умение владеть им необходимы специалистам самых разных отраслей науки и техники.

В целях более активного усвоения курса термодинамики и возможности увеличения объёма самостоятельной работы студентов составлено данное учебное пособие. Составители использовали опыт преподавания термодинамики на физическом факультете Саратовского государственного университета и учебники.

Пособие содержит свыше 200 примеров и задач по основным разделам термодинамики. В начале каждой главы кратко изложены необходимые теоретические сведения и подробно разобраны типичные примеры.

Ко всем задачам даны ответы, к наиболее сложным из них – решения. В конце каждой главы приведены контрольные вопросы по соответствующей теме.

Для успешного овладения термодинамическим методом исследования необходимо придерживаться следующих методических рекомендаций:

хорошо усвоить основные понятия термодинамики (квазистатический обратимый процесс, адиабатически изолированная система, термическое и калорическое уравнения состояния и пр.);

ответить на все контрольные вопросы (в случае затруднений обратиться к дополнительной литературе, так как в данном пособии теория изложена очень кратко);

обратить особое внимание на метод характеристических функций или термодинамических потенциалов (необходимо знать определение характеристической функции; уметь строить уравнения для соответствующих характеристических функций и правильно выбирать характеристические функции для решения конкретных задач; понять механизм работы той или иной характеристической функции и уметь получать с её помощью основные термодинамические соотношения для различных физических приложений).

Предисловие и глава I пособия написаны Л.И. Карнауховой, глава II – В.И. Бабаяном, глава III – З.М. Абахаевой и Л.И. Гузевой, глава IV – Р.В. Сеницыной.

Во втором издании пособие сохранило свою структуру. При этом некоторые задачи заменены на более интересные и содержательные. Увеличено общее число задач, внесённых Г.Н. Тен.

## ГЛАВА I

### ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ

#### 1.1. Основные понятия и постулаты термодинамики. Уравнения состояния

Термодинамика и статистическая физика – разделы теоретической физики, изучающие закономерности теплового движения в макросистемах, т.е. системах, состоящих из достаточно большого, но конечного числа частиц. Хотя объект исследования термодинамики и статистической физики один и тот же – макросистемы, но методы разные.

В основе термодинамического метода исследования лежит принцип непрерывности. Любую равновесную макросистему термодинамика рассматривает как непрерывную среду, характеризующуюся набором равновесных макропараметров.

Опыт и статистический анализ показывают, что *всякая изолированная система с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия, из которого система самопроизвольно выйти не может* (первый постулат термодинамики). В состоянии термодинамического равновесия все параметры постоянны во времени и в системе нет стационарных потоков за счёт внешних источников.

Термодинамические параметры принято делить на внешние и внутренние. **Внешние** параметры ( $x_1, x_2, \dots, x_n$ ) определяются расположением и свойствами тел, внешних по отношению к системе, и характеризуют систему по отношению к внешней среде (например, объём  $V$ , напряжённость электрического  $E$  или магнитного  $H$  полей). Внутренние параметры ( $y_1, y_2, \dots, y_n$ ) определяются распределением и движением частиц, составляющих систему, и характеризуют внутреннее состояние системы (например, давление  $p$ , поляризация  $P$  диэлектрика или намагниченность  $M$  магнетика).

Из свойства транзитивности термодинамического равновесия [1] следует существование специфического внутреннего параметра, имеющего смысл только при равновесии системы – температуры (второй постулат термодинамики). Температура является функцией состояния системы, не зависящей от способа достижения равновесного состояния и имеющей одинаковое значение во всех частях равновесной системы.

Внутренние и внешние параметры связаны. Однако из всех параметров можно выделить независимые. Согласно второму постулату термодинамики, который вводит понятие температуры, совокупность независимых параметров, однозначно определяющих состояние равновесной системы, составят внешние параметры и температура. Тогда **всякий равновесный внутренний параметр  $y_i$  является функцией от внешних параметров и температуры:**

$$y_i = y_i(x_1, x_2, \dots, x_n, T).$$

Такая функциональная связь между равновесными внутренними параметрами, внешними параметрами и температурой называется **уравнением состояния**.

Термодинамический метод исследования основывается на знании основных законов термодинамики (в основном первого и второго законов) и уравнений состояния системы (микроструктура системы не учитывается).

Уравнения состояния можно получить экспериментально или теоретически с помощью статистической физики. Если внутренним параметром  $y_i$  является внутренняя энергия  $U$  системы, то уравнение

$$U = U(x_1, x_2, \dots, x_n, T)$$

называется **калорическим уравнением состояния**. Соответственно свойства, связанные с изменением внутренней энергии системы (например, теплоёмкость  $C_p$ ,  $C_v$ , теплота изотермического расширения  $l$ , теплота изотермического сжатия  $h$ ), **называются калорическими свойствами системы**. Если внутренним параметром  $y_i$  является сопряжённая внешнему параметру  $x_i$  обобщённая сила  $X_i$ , то уравнения

$$X_i = X_i(x_1, x_2, \dots, x_n, T),$$

где  $i=1, 2, \dots, n$ , называются **термическими уравнениями состояния**. С помощью этих уравнений вычисляются температура и термические свойства системы.

Общее число уравнений состояния равно числу степеней свободы системы  $s$ . Системы с двумя степенями свободы ( $s=2$ ) называют простыми. Для **простой системы** имеем одно термическое уравнение состояния

$$X = X(x, T)$$

и калорическое уравнение

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

В роли обобщённой силы  $X$  может выступать:

для газа – давление ( $X = p$ ),

для диэлектрика – поляризация ( $X = P$ ),

для магнетика – намагниченность ( $X = M$ ).

Наиболее известной простой термодинамической системой является идеальный газ, для которого термическим уравнением состояния является уравнение Клапейрона – Менделеева

$$pV = \nu RT,$$

где  $\nu = m/\mu$  – число молей газа ( $m$  – масса газа,  $\mu$  – молярная масса);  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Из эмпирического закона Джоуля о независимости внутренней энергии газа от его объёма при постоянной температуре  $(\partial U/\partial V)_T = 0$  следует калорическое уравнение состояния идеального газа

$$U = U(T) = C_V T + U_0.$$

Для одноатомного идеального газа  $C_V = (3/2)\nu R$ , и калорическое уравнение состояния примет вид

$$U = (3/2)\nu RT + U_0.$$

Для реальных газов эмпирически установлено более 150 термических уравнений состояния. Наиболее распространённым и хорошо передающим способность реальных газов сжиматься является уравнение Ван-дер-Ваальса

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT,$$

где  $a$  – поправка на внутреннее давление газа, определяемое взаимным притяжением молекул,  $b$  – поправка на объём самих молекул газа.

Соответственно калорическое уравнение состояния реального газа включает, кроме кинетической энергии частиц газа ( $C_V T$ ), энергию взаимодействия частиц

$$U = C_V T - a/V + U_0.$$

Невозможность точного учёта взаимодействия между молекулами приводит к неоднозначности термических уравнений состояния реального газа, соответствующих различным степеням приближения. Уравнение Ван-дер-Ваальса является весьма приближённым. Более точными теоретическими уравнениями состояния реального газа являются I и II уравнения Дитеричи, уравнения Бертло, Клаузиуса и др. (см. задачи 1.1, 1.2, 1.6).

Термические свойства простой системы:  
термический коэффициент расширения

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (1.1)$$

изотермическая сжимаемость

$$\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1.2)$$

или обратная величина – изотермический модуль упругости  $\varepsilon = 1/\beta$ ,  
термический коэффициент давления

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

## 1.2. Понятия работы и теплоты. Первый закон термодинамики

**Работа** – процесс изменения внутренней энергии системы за счёт изменения внешних параметров в условиях адиабатической изоляции системы. Количество энергии  $A$ , переданное системой в процессе совершения работы, равно  $(-\Delta U)_{\delta Q=0}$ . **Работа считается положительной ( $A > 0$ )**, если сама система совершает работу. Для простой системы, подверженной действию термодинамической силы – давления ( $X = p$ ), под влиянием которой изменяется внешний параметр – объём ( $x = V$ ), элементарная работа называется механической,  $\delta A = pdV$ . Работа сил поверхностного натяжения  $\delta A = -\sigma dS$ , где в качестве силы выступает коэффициент поверхностного натяжения ( $X = -\sigma$ ), под влиянием которого изменяется внешний параметр – поверхность ( $x = S$ ). Для сложной системы

$$\delta A = \sum_{i=1}^n X_i dx_i, \quad (1.3)$$

где  $X_i$  – сопряжённая внешнему параметру  $x_i$  обобщённая сила.

**Теплота** – процесс изменения внутренней энергии системы при постоянстве внешних параметров. Количество энергии, переданное системе в процессе теплообмена  $Q$ , равно  $(\Delta U)_{x_i = \text{const}}$ . **Количество теплоты считается положительным ( $Q > 0$ )**, если система получает тепло (“эгоистическая” система знаков).

**Работа и теплота** – два разных способа передачи энергии, характеризующих процесс и зависящих от способа проведения процесса. Некоторому состоянию системы не соответствует какое-либо значение  $A$  или  $Q$ , поэтому бессмысленно говорить о запасе теплоты или работы в теле. О теплоте и работе имеет смысл говорить только в связи с процессом

перехода системы из одного состояния в другое и только во время процесса, поэтому  $A$ ,  $Q$  – функции процесса;  $\delta A$ ,  $\delta Q$  – неполные дифференциалы.

Накопленный опыт показывает, что при переходе системы из начального состояния 1 в конечное состояние 2 алгебраическая сумма работы и теплоты, получаемая системой от окружающей среды (по Планку – рабочий эквивалент внешних воздействий, равный  $Q - A$ ), не зависит от способа проведения процесса и определяется только состояниями 1 и 2. Это означает, что существует такая величина  $U$ , характеризующая внутреннее состояние системы, изменение которой может быть записано в следующем виде:

$$U_2 - U_1 = Q - A.$$

Функция  $U$  представляет собой **внутреннюю энергию** системы, т.е. энергию всех видов движения и взаимодействия частиц, составляющих систему.

Термодинамические величины, изменение которых зависит лишь от начального и конечного состояний системы и не зависит от способа проведения процесса, называются **функциями состояния**. С математической точки зрения функции состояния характеризуются тем, что их бесконечно малые изменения – **полные дифференциалы**.

Следовательно, можно дать следующую формулировку первого закона термодинамики: **внутренняя энергия системы является однозначной функцией состояния системы**, которая изменяется только под влиянием внешних воздействий.

Для элементарного процесса соответствующая **дифференциальная формулировка первого закона термодинамики в случае замкнутых систем** (с постоянным числом частиц) такова:

$$dU = \delta Q - \delta A. \quad (1.4)$$

Для циклических процессов  $\oint dU = 0$  или  $\oint (\delta Q - \delta A) = 0$ . Отсюда следует исторически первая формулировка первого закона термодинамики, данная в 1842 – 1847 гг. в работах Р. Майера, Дж. Джоуля и Г. Гельмгольца в форме эквивалентности теплоты и работы  $Q = A$  или невозможности вечного двигателя первого рода, т.е. такого периодически действующего устройства, которое бы совершало работу, не заимствуя энергию извне.

Для открытых систем, обменивающихся с окружением веществом, добавляется энергия переноса массы, которую можно записать, вводя

химический потенциал  $j$ -го компонента  $\mu_j$ . Тогда уравнение первого закона термодинамики приобретает вид

$$dU = \delta Q - \delta A + \sum_{j=1}^k \mu_j dN_j,$$

где  $k$  – число компонентов;

$$\mu_j = \left( \frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{T, x_1, x_2, \dots, x_n, N_1, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_k},$$

т.е. химический потенциал – изменение внутренней энергии системы за счёт изменения числа частиц  $j$ -го компонента на единицу при постоянстве температуры, внешних параметров и числа частиц остальных компонентов, кроме  $j$ -го.

### 1.3. Приложения первого закона термодинамики

**Теплоёмкость**  $C = \frac{\delta Q}{dT}$  является функцией процесса, так как  $\delta Q$

зависит от процесса. Теплоёмкости при постоянном объёме  $C_V$  или при постоянном давлении  $C_p$  становятся функциями состояния, так как  $dQ_V = dU$ ;  $dQ_p = dH$  по закону Гесса, где  $H$  – новая функция состояния системы, названная энтальпией,

$$H \equiv U + pV.$$

С помощью закона Гесса, по которому  $Q_V$  и  $Q_p$  становятся функциями состояния, можно получить **закон Кирхгофа** (см. пример 1.15), согласно которому температурный коэффициент теплового эффекта некоторого процесса, проходящего при  $V = \text{const}$  или  $p = \text{const}$ , равен алгебраической сумме теплоёмкостей всех участников процесса, взятых с их стехиометрическими коэффициентами  $\nu_i$ :

$$\frac{dQ_V}{dT} = \sum_{i=1}^k \nu_i C_{V_i}, \quad \text{аналогично} \quad \frac{dQ_p}{dT} = \sum_{i=1}^k \nu_i C_{p_i}.$$

Для сложной системы, у которой  $U = U(x_1, x_2, \dots, x_n, T)$ , первый закон термодинамики можно записать в следующем виде:

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{x_1, \dots, x_n} \cdot dT + \sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_T + X_i \right] dx_i. \quad (1.5)$$

Разделив выражение (1.5) на  $dT$ , получим общее выражение для теплоёмкости при заданном способе пути подвода тепла:

$$C_{\text{путь}} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{x_1, \dots, x_n} + \sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_T + X_i \right] \left( \frac{dx_i}{dT} \right)_{\text{путь}}.$$

Откуда для простой системы с двумя независимыми переменными получаем

$$C_x = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_x, \quad C_X = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_x + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_T + X \right] \left( \frac{dx}{dT} \right)_X.$$

Или

$$C_X - C_x = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_T + X \right] \left( \frac{dx}{dT} \right)_X. \quad (1.6)$$

Для частного случая  $X = p$ ,  $x = V$  получаем

$$C_p - C_v = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{dV}{dT} \right)_p. \quad (1.7)$$

**Теплотой изотермического изменения какого-либо внешнего параметра  $x_j$  системы называется количество теплоты**, необходимое для увеличения этого параметра на единицу при постоянной температуре и других внешних параметрах:

$$l_j = \left( \frac{\delta Q}{dx_j} \right)_{T, x_1, \dots, x_{j-1}, x_{j+1}, \dots, x_n}.$$

Разделив выражение (1.5) на  $dx_j$ , получим:

$$l_j = \left( \frac{\partial U}{\partial x_j} \right)_T + X_j. \quad (1.8)$$

Соответственно скрытая теплота расширения или теплота изотермического расширения может быть записана так:

$$l = \left( \frac{\delta Q}{dV} \right)_T = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p. \quad (1.9)$$

Следовательно, выражение (1.7) можно переписать в виде

$$C_p - C_v = l \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (1.10)$$

представляющем связь калорических свойств  $C_p$ ,  $C_V$ ,  $l$  с термическим коэффициентом расширения  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V$  (см. 1.1).

Выбирая различные независимые переменные, можно с помощью первого закона термодинамики получить ещё несколько выражений, подобных (1.10) и связывающих термические свойства ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) с теплоёмкостями и скрытыми теплотами (см. пример 1.7).

**Политропическим** процессом называется процесс при постоянной теплоёмкости  $C = \text{const}$ . Частным случаем политропического процесса является адиабатический процесс ( $C = 0$ ). Уравнения таких процессов можно получить с помощью первого закона и калорического уравнения состояния системы.

Найдём уравнение политропы для любой простой системы, у которой

$$U = U(x, T), \quad \delta A = X dx.$$

Тогда по первому закону получим

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T + X\right] dx = C dT, \quad \text{где } C = \text{const}.$$

Это можно записать короче:  $C dT = C_x dT + l dx$ .

Используя соотношение (1.6), получим:

$$(C - C_x) dT = \frac{C_x - C_x}{\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X} dx.$$

Откуда получаем уравнение политропы в переменных  $T$ ,  $x$ :

$$dT + \frac{C_x - C_x}{C_x - C} \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_X dx = 0. \quad (1.11)$$

С помощью уравнения состояния  $T = T(X, x)$ , расписав  $dT$  в уравнении (1.11), получим дифференциальное уравнение политропы в переменных  $X$ ,  $x$ :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_x dX + \frac{C_x - C}{C_x - C} \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_X dx = 0, \quad (1.12)$$

где  $\frac{C_x - C}{C_x - C} = n$  – показатель политропы. При  $C = 0$  получаем  $n = C_x / C_x = \gamma$

– показатель адиабаты и соответственно из (1.12) – уравнение адиабаты.

**Пример 1.1.** Выразить критические параметры  $p_k$ ,  $V_k$ ,  $T_k$  газа Ван-дер-Ваальса через поправки  $a$  и  $b$ . Вычислить критический коэффициент  $s_k = \frac{RT_k}{p_k V_k}$  для уравнения Ван-дер-Ваальса и сравнить его со

средним экспериментальным значением  $s_{\text{оп}} = 3.7$ .

**Решение.** Изотерма Ван-дер-Ваальса при критических параметрах имеет точку перегиба, а критические параметры удовлетворяют уравнениям  $(\partial p/\partial V)_{T_k} = 0$ ,  $(\partial^2 p/\partial V^2)_{T_k} = 0$ , а также удовлетворяют уравнению Ван-дер-Ваальса  $(p + a/V^2)(V - b) = RT$ .

Дифференцируем уравнение Ван-дер-Ваальса по объёму при постоянной температуре, равной критической:  $-\frac{2a}{V_k^3}(V_k - b) + p_k + \frac{a}{V_k^2} = 0$ .

Преобразуя, получим второе уравнение, связывающее критические параметры:  $-\frac{a}{V_k^2} + \frac{2ab}{V_k^3} + p_k = 0$ .

Дифференцируя ещё раз по объёму, получим третье уравнение:

$$\frac{2a}{V_k^3} - \frac{6ab}{V_k^4} = 0.$$

Теперь имеем три уравнения и три неизвестных. Из последнего уравнения находим  $V_k = 3b$  и подставляем во второе уравнение. Находим  $p_k = a/27b^2$ . Из уравнения Ван-дер-Ваальса находим  $T_k = 8a/27Rb$ . Тогда  $s_k = 8/3 = 2.67$ .

Если критические параметры  $p_k, V_k, T_k$  зависят от значений  $a$  и  $b$ , т.е. от природы газа, то  $s_k = \text{const}$ . Однако полученное значение  $s_k = 2.67$  плохо согласуется с опытным значением  $s_{\text{оп}} = 3.7$ , т.е. уравнение Ван-дер-Ваальса весьма приближённо.

**Пример 1.2.** Используя критические параметры как единицы измерения давления, объёма и температуры, получают приведённые переменные  $\varphi = V/V_k$ ,  $\tau = T/T_k$ ,  $\pi = p/p_k$ , являющиеся безразмерными величинами.

Доказать, что для всех газов и жидкостей уравнение Ван-дер-Ваальса может быть представлено в виде следующего приведённого уравнения:

$$(\pi + 3/\varphi^2)(3\varphi - 1) = 8\tau. \quad (1.13)$$

**Примечание.** Приведённые параметры позволяют сравнивать состояние вещества с критическим состоянием, при котором переменные  $\varphi, \tau, \pi$  равны единице. Приведённое уравнение Ван-дер-Ваальса (1.13) не содержит никаких постоянных, зависящих от рода вещества. Поэтому для различных газов, подчиняющихся уравнению Ван-дер-Ваальса, изотермы в приведённых переменных совпадают. На этом основан метод термодинамического подобия.

**Указание.** Следует использовать полученные выше значения критических параметров  $V_k = 3b$ ,  $p_k = a/27b^2$ ,  $T_k = 8a/27Rb$  и ввести в уравнение Ван-дер-Ваальса вместо  $p, V, T$  соответствующие переменные  $\varphi, \tau, \pi$ , например:  $V = \varphi V_k = 3b\varphi$  и т.д.

Убедиться, что при такой подстановке все постоянные  $a$ ,  $b$ , зависящие от природы газа, исчезают.

**Пример 1.3.** Термическое уравнение состояния можно записать в наиболее общей стандартной форме:

$$pV = RT(1 + A/V + B/V^2 + C/V^3 + \dots), \quad (1.14)$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $C$  – функции температуры, называемые соответственно первым, вторым и т.д. вириальными коэффициентами, которые учитывают отклонение реального газа от идеальности. Найти значение первого  $A=?$  и второго  $B=?$  вириальных коэффициентов газа Ван-дер-Ваальса и значение температуры Бойля  $T_B=?$ , при которой  $A=0$ , т.е. реальный газ ведёт себя как идеальный.

**Решение.** Преобразуем уравнение Ван-дер-Ваальса

$$RT = (p + a/V^2)(V - b),$$

раскрыв скобки и оставив в левой части  $pV$ , соответственно стандартной форме (1.14):

$$pV = RT\left(1 + \frac{b}{V - b}\right) - \frac{a}{V},$$

где  $1 + \frac{b}{V - b} = \frac{V}{V - b} = 1/(1 - \frac{b}{V})$  можно разложить в ряд, так как  $b \ll V$ ,

$$\left(1 - \frac{b}{V}\right)^{-1} = 1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots$$

Тогда  $pV = RT\left(1 + \frac{b - a/RT}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots\right)$ . Откуда  $A = b - a/RT$ ;  $B = b^2$ . При  $A=0$ , т.е.  $b - a/RT = 0$ , получаем значение температуры Бойля:  $T_B = a/Rb$ . Эта температура находится немного выше критической:  $T_k = 8a/27Rb = 8/27T_B$ .

**Пример 1.4.** Показать, что элементарная работа для сложной системы  $\delta A = \sum_{i=1}^n X_i dx_i$  не является полным дифференциалом.

**Решение.** По второму постулату термодинамики

$$X_i = X_i(x_1, x_2, \dots, x_n, T),$$

поэтому  $\delta A = X_1(x_1, x_2, \dots, x_n, T)dx_1 + \dots + X_n(x_1, x_2, \dots, x_n, T)dx_n$ . Это выражение является дифференциальной формой Пфаффа в полных дифференциалах независимых переменных. Чтобы форма Пфаффа была полной, добавим дифференциал температуры  $dT$  с коэффициентом при  $dT$ , равным нулю.

Если бы выражение для  $\delta A$  было полным дифференциалом, то должно было бы выполняться условие взаимности  $\frac{\partial X_i}{\partial T} = \frac{\partial 0}{\partial x_i} = 0$ , что

означало бы независимость обобщённых сил  $X_i$  (например, давления) от температуры, а это противоречит второму постулату термодинамики.

**Пример 1.5.** Идеальный газ занимает объём  $V_1$  при температуре  $T_1$ . Какую работу совершит газ, если его изобарно при давлении  $p$  нагреть до температуры  $T_2$ ?

**Решение.** Из термического уравнения состояния идеального газа имеем для первого состояния  $pV_1 = (m/\mu)RT_1$ . Соответственно для второго состояния  $pV_2 = (m/\mu)RT_2$ . Тогда для изобарного перехода  $p\Delta V = (m/\mu)R\Delta T$ . Число молей газа можно выразить через параметры, характеризующие первое состояние  $m/\mu = (pV_1)/RT_1$ . Тогда

$$A = p\Delta V = \frac{m}{\mu} R\Delta T = \frac{pV_1}{RT_1} R\Delta T = \frac{pV_1}{T_1} (T_2 - T_1).$$

**Пример 1.6.** Записать первый закон термодинамики в дифференциальной форме для 1 моля идеального газа.

**Решение.** Необходимо использовать термическое  $pV=RT$  и калорическое  $(\partial U/\partial V)_T = 0$  уравнения состояния идеального газа. Так как  $U=U(T)$ , то  $dU=(\partial U/\partial T)_V dT=C_V dT$  для идеального газа. Следовательно,  $\delta Q=dU+\delta A=C_V dT+(RT/V)dV$  или

$$\delta Q = C_V dT + RT d(\ln V).$$

**Пример 1.7.** Записать первый закон термодинамики для простой системы в виде дифференциальной формы в полных дифференциалах независимых переменных  $T$ ,  $V$  и  $T$ ,  $p$ . Из сравнения получить различные связи термических и калорических свойств.

**Решение.** Если внутренняя энергия системы  $U = U(T, V)$ , то первый закон термодинамики запишется в виде

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

Выясним смысл коэффициентов при полных дифференциалах независимых переменных. При  $V = \text{const}$  получаем  $(\partial U/\partial T)_V = (\delta Q/dT)_V = C_V$ ; при  $T = \text{const}$  получаем  $(\partial U/\partial V)_T + p = (\delta Q/dV)_T = l$ . Следовательно, в переменных  $T$ ,  $V$  первый закон имеет вид

$$\delta Q = C_V dT + l dV. \quad (1.15)$$

Аналогично, если  $U = U(T, p)$  и  $V = V(T, p)$ , то

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

где

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = C_p; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\delta Q}{dp}\right)_T = h.$$

Следовательно, в переменных  $T, p$  первый закон имеет вид

$$\delta Q = C_p dT + h dp. \quad (1.16)$$

Теплоёмкости  $C_p, C_V$ , теплота изотермического расширения  $l$  и теплота изотермического сжатия  $h$  являются калорическими свойствами системы. Чтобы получить их связь с термическими свойствами, приравняем правые части соотношений (1.15) и (1.16):

$$C_V dT + l dV = C_p dT + h dp. \quad (1.17)$$

Расписывая дифференциал  $p = p(T, V)$  и приравнявая коэффициенты при полных дифференциалах независимых переменных, получаем:

$$C_p - C_V = -h \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad (1.18)$$

$$l = h \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T, \quad (1.19)$$

где производная  $(\partial p/\partial T)_V$  связана по определению с термическим коэффициентом давления  $\gamma$ , а производная  $(\partial p/\partial V)_T$  – с изотермическим модулем упругости  $\epsilon$ .

Расписывая в соотношении (1.17) дифференциал  $V = V(T, p)$ , можно получить ещё одну связь термических и калорических свойств (1.10), выведенную нами ранее.

**Пример 1.8.** Показать, что система с отрицательной теплоёмкостью  $C_V < 0$  или  $C_p < 0$  не может находиться в состоянии устойчивого равновесия. Что означает  $C < 0$  с точки зрения первого закона термодинамики?

**Решение.** Если к системе с отрицательной теплоёмкостью

$$C_V \equiv (\delta Q/dT)_V < 0$$

подвести элементарное количество теплоты  $\delta Q > 0$ , то температура системы должна понизиться ( $dT < 0$ ) по сравнению с окружающей средой. В результате возникает новый поток тепла от среды к системе, что в первую очередь приводит к дальнейшему понижению температуры тела, а следовательно, к дальнейшему увеличению притока тепла и т.д. Таким образом, малое внешнее воздействие  $\delta Q$  вызывает всё большее отклонение системы от равновесия, т.е. при  $C_V < 0$  устойчивое равновесие системы невозможно.

С точки зрения первого закона термодинамики при отрицательной теплоёмкости системы совершаемая системой работа должна быть больше, чем подводимая к системе теплота.

**Пример 1.9.** Получить уравнение политропы идеального газа в переменных  $p, V$ .

**Решение.** Воспользуемся дифференциальным уравнением политропы для простой системы (1.12), выбрав в качестве термодинамической силы  $X$  – давление, а соответствующего внешнего параметра  $x$  – объём:

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

Из термического уравнения состояния 1 моля идеального газа  $pV = RT$  находим  $(\partial T/\partial p)_V = V/R$ ;  $(\partial T/\partial V)_p = p/R$ . Вводя показатель политропы

$n = \frac{C_p - C}{C_V - C}$ , получим:

$$\frac{V}{R} dp + n \frac{p}{R} dV = 0 \rightarrow \frac{dp}{p} + n \frac{dV}{V} = 0.$$

После интегрирования получаем:

$$pV^n = \text{const.} \quad (1.20)$$

**Пример 1.10.** Найти уравнение адиабаты газа Ван-дер-Ваальса в переменных  $T, V$ , если  $(\partial U/\partial V)_T = a/V^2$ .

**Решение.** Перепишем уравнение (1.11) для частного случая адиабаты  $C = 0$ , если  $X = p, x = V$ :  $dT + \frac{C_p - C_V}{C_V} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0$ . Теперь воспользуемся ранее полученной связью (1.10), откуда

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{l}{C_p - C_V} = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p}{C_p - C_V} = \frac{\frac{a}{V^2} + p}{C_p - C_V} = \frac{RT}{(V - b)(C_p - C_V)}.$$

Тогда

$$dT + \frac{(C_p - C_V)RT}{C_V(V - b)(C_p - C_V)} dV = 0 \rightarrow \frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V(V - b)} dV = 0.$$

После интегрирования получим:

$$T(V - b)^{\frac{R}{C_V}} = \text{const.}$$

**Пример 1.11.** Проанализировать зависимость теплоёмкости идеального газа при политропическом процессе от показателя политропы. Представить графически зависимость  $C(n)$ .

**Решение.** Из определения показателя политропы  $n = \frac{C_p - C}{C_v - C}$

выразим  $C$  как функцию  $n$ :

$$(n-1)C = nC_v - C_p.$$

Вводя показатель адиабаты

$\gamma = C_p / C_v$ , получим:

$$C = C_v \frac{n - \gamma}{n - 1}. \quad (1.21)$$

Проанализируем и представим графически полученную

зависимость (1.21). При  $n = 0$  получим  $C = C_p$ , ставим при этом соответствующую точку на графике. При  $n = 1$   $C = \pm\infty$ . Причём при  $n < 1$   $C > 1$ , так как  $\gamma = C_p / C_v > 1$ . Если же  $1 < n < \gamma$ , то  $C < 0$ . При  $n = \gamma$   $C = 0$  (адиабата). При  $n = \pm\infty$   $C = C_v$ . Соединяя полученные точки, строим график  $C(n)$  (рис. 1.1).

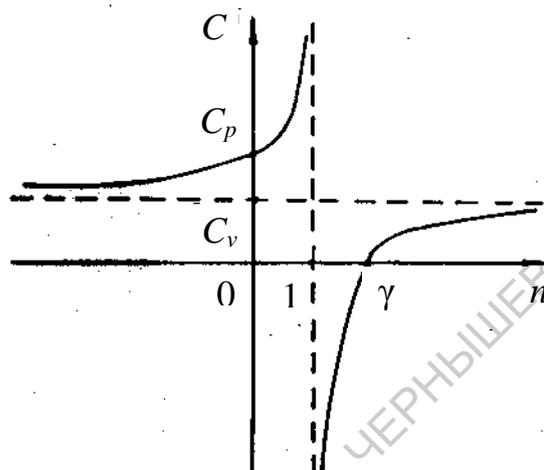


Рис. 1.1

**Пример 1.12.** Процесс расширения идеального двухатомного газа происходит по политропе с показателем  $n = 1.32$ . Найти соотношение между совершённой газом работой и поглощённым теплом и другие особенности данного политропического процесса.

**Решение.** Из выражения (1.21) имеем соотношение  $\frac{C}{C_v} = \frac{n - \gamma}{n - 1}$ , где

$\gamma = C_p / C_v = 7/5 = 1.4$  для двухатомного газа. Тогда  $C/C_v = -0.08 / 0.32 = -1/4$ . С другой стороны, для идеального газа  $\Delta U = C_v \Delta T$ ;  $Q = C \Delta T$ , откуда  $C/C_v = Q/\Delta U = -1/4$ . Следовательно,  $-\Delta U = 4Q$ , т.е. убыль внутренней энергии в 4 раза больше подведённого тепла. С помощью первого закона термодинамики определим работу, совершаемую газом при этом политропическом процессе:  $A = Q - \Delta U = Q + 4Q = 5Q$ , т.е. эта работа в 5 раз больше подведённого тепла. Так как показатель политропы  $1 < n < \gamma$ , то  $C < 0$ , т.е. при подведении тепла температура и внутренняя энергия газа уменьшаются.

**Пример 1.13.** Доказать, что отношение модулей упругости  $\epsilon_{ад} / \epsilon_{Т}$  однородного вещества при адиабатическом и изотермическом процессах равно  $\gamma$ , где  $\gamma = C_p / C_v$ .

**Решение.** Из уравнения (1.12) получим в случае адиабаты для простой системы, находящейся под действием силы всестороннего давления ( $X = p, x = V$ ), следующее выражение:  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0$ .

Откуда, введя  $\gamma$ , получим:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{ад}} = -\gamma \frac{(\partial T / \partial V)_p}{(\partial T / \partial p)_V}.$$

Записав термическое уравнение состояния  $T = T(p, V)$  в дифференциальном виде

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

в случае изотермического процесса ( $dT = 0$ ) получаем:

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

По определению (1.2) изотермический модуль упругости имеет вид

$$\xi_T = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T,$$

соответственно адиабатический модуль упругости –

$$\xi_{\text{ад}} = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{ад}}.$$

Поэтому

$$\frac{\xi_{\text{ад}}}{\xi_T} = \frac{(\partial p / \partial V)_{\text{ад}}}{(\partial p / \partial V)_T} = \gamma.$$

**Пример 1.14.** Написать выражение первого закона термодинамики для единицы объёма непроводящего диэлектрика, помещённого во внешнее постоянное однородное электрическое поле (например, между пластинами конденсатора), предполагая диэлектрик изотропным (т.е. векторы напряжённости электрического поля  $\vec{E}$  и вектор индукции  $\vec{D}$  параллельны в каждой точке), а удельный объём диэлектрика постоянным.

**Решение.** Из физических соображений (определение потенциала и других известных соотношений электродинамики) можно показать, что элементарная работа на единицу объёма диэлектрика, совершаемая при движении зарядов, создающих поле в диэлектрике, может быть записана в виде

$$\delta A = - (1/4\pi) E dD. \quad (1.22)$$

Величина  $D$ , выступающая в данном случае в качестве внешнего параметра, не является таковым для самого диэлектрика. Поэтому работа, записанная как (1.22), не есть работа поляризации диэлектрика в

собственном смысле, а представляет работу некоторой расширенной системы. В выражении первого закона термодинамики

$$\delta Q = dU_{\text{полн}} - (1/4\pi)EdD \quad (1.23)$$

полная энергия включает собственную внутреннюю энергию диэлектрика и энергию электрического поля в вакууме:

$$U_{\text{полн}} = U_c + (E^2/8\pi). \quad (1.24)$$

Покажем, что выражение для работы, записанное ранее как (1.22), может состоять из двух частей, если ввести поляризацию  $P$  ( $D=E+4\pi P$ ):

$$\delta A = - (1/4\pi)EdD = - (1/4\pi)E(dE+4\pi dP) = - d(E^2/8\pi) - EdP, \quad (1.25)$$

где последнее выражение  $-EdP$  представляет собой элементарную работу чистой поляризации диэлектрика. Подставив (1.24) и (1.25) в (1.23), получим:

$$\delta Q = dU_c + d(E^2/8\pi) - d(E^2/8\pi) - EdP.$$

Следовательно, первый закон термодинамики для диэлектрика во внешнем электрическом поле можно записать, пренебрегая изменением объёма диэлектрика, в виде

$$\delta Q = dU_c - EdP. \quad (1.26)$$

В выражении (1.26) всё относится к самому диэлектрику,  $U_c$  – собственная внутренняя энергия диэлектрика.

**Пример 1.15.** Теплота реакции, протекающей при постоянном объёме  $Q_V$  или при постоянном давлении  $Q_p$ , зависит от температуры. Определить температурные коэффициенты  $dQ_V/dT$  и  $dQ_p/dT$  (закон Кирхгофа) с помощью первого закона термодинамики или закона Гесса.

**Решение.** При  $V = \text{const}$  по первому закону  $dQ_V = dU$ , если отсутствуют другие виды работ, т.е.  $A_{\text{немех}} = 0$ . При  $p = \text{const}$  можно добавить в правую часть дифференциальной формулировки первого закона термодинамики выражение  $Vdp = 0$ . Тогда получим:

$$dQ_p = dU + pdV + Vdp$$

или

$$dQ_p = dU + d(pV) = d(U + pV) = dH.$$

Итак, согласно закону Гесса,

$$Q_V = U_2 - U_1, \quad Q_p = H_2 - H_1, \quad (1.27)$$

т.е. тепловые эффекты  $Q_V$  и  $Q_p$  при переходе системы из первого состояния во второе не зависят от промежуточных состояний, а определяются лишь начальным и конечным состояниями реагирующих веществ (закон постоянства суммы тепла). Дифференцируя закон Гесса (1.27) по температуре, получаем уравнения Кирхгофа:

$$\begin{aligned}\frac{dQ_V}{dT} &= \left( \frac{\partial U_2}{\partial T} \right)_V - \left( \frac{\partial U_1}{\partial T} \right)_V = (C_V)_2 - (C_V)_1, \\ \frac{dQ_p}{dT} &= \left( \frac{\partial H_2}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial H_1}{\partial T} \right)_p = (C_p)_2 - (C_p)_1.\end{aligned}\quad (1.28)$$

Итак, согласно уравнениям Кирхгофа (1.28), температурные коэффициенты тепловых эффектов  $Q_V$  или  $Q_p$  равны разности соответствующих суммарных теплоёмкостей  $C_V$  или  $C_p$  конечного и начального состояний системы.

### Задачи для самостоятельного решения

**1.1.** Получить выражение критических параметров  $V_k$ ,  $T_k$ ,  $p_k$  через постоянные  $a$  и  $b$  уравнения состояния, предложенного Бертоло для описания поведения реальных газов:

$$(p + a/(TV^2))(V - b) = RT.$$

**1.2.** Найти выражение критических параметров и критический коэффициент  $s_k = \frac{RT_k}{p_k V_k}$  для двух уравнений состояния Дитеричи:

$$\text{I. } p(V - b) = RTe^{-\frac{a}{RTV}};$$

$$\text{II. } \left( p + \frac{a}{V^3} \right) (V - b) = RT.$$

Какое из уравнений Дитеричи точнее, где лучше согласуется с опытным значением  $s_k = 3.7$ ?

**1.3.** Найти, во сколько раз давление газа, состояние которого описывается уравнением Ван-дер-Ваальса, больше его критического давления, если известно, что его объём и температура в 3 раза больше критических значений этих величин.

**1.4.** Записать в приведённых переменных  $\varphi = V/V_k$ ,  $\tau = T/T_k$ ,  $\pi = p/p_k$  уравнение состояния реального газа типа Дитеричи:

$$\text{I. } p(V - b) = RTe^{-\frac{a}{RTV}};$$

$$\text{II. } \left( p + \frac{a}{V^3} \right) (V - b) = RT.$$

**1.5.** Определить температуру Бойля для реальных газов, при которой вириальный коэффициент  $A = 0$  при заданных постоянных  $a, b$ , исходя из уравнения Дитеричи-I.

**1.6.** Выразить критические параметры  $V_k, T_k, p_k$  через постоянные  $a, b, c$  уравнения состояния реального газа, предложенного Клаузиусом:

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

**1.7.** Показать, что для любой обобщённой силы  $X$ , сопряжённой внешнему параметру  $x$ , справедливо следующее соотношение:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X \left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_x = -1.$$

**1.8.** Для простой системы, термическое уравнение состояния которой  $p = p(T, V)$ , установить связь между термическими свойствами: коэффициентом объёмного расширения  $\alpha$ , коэффициентом изотермической сжимаемости  $\beta$  и термическим коэффициентом давления  $\gamma$ .

**1.9.** Показать, что для любой простой системы количество тепла  $Q$  – функция процесса, т.е.  $\delta Q$  – неполный дифференциал.

**1.10.** Определить работу обратимого изотермического расширения одного моля: а) идеального газа, б) газа Ван-дер-Ваальса.

**1.11.** Найти работу обратимого изотермического расширения от объёма  $V_1$  до  $V_2$  для одного моля газа, уравнение состояния которого  $pV = RT + A pT - B p$ , где  $A, B$  – постоянные величины.

**1.12.** Идеальный газ, имеющий объём 10 л и давление  $2 \cdot 10^5$  Па, расширился изотермически до объёма 28 л. Какова работа расширения? За счёт какой энергии совершена эта работа?

**1.13.** Двухатомному идеальному газу сообщают 500 кал тепла, при этом газ расширяется изобарически. Найти работу расширения газа.

**1.14.** Какая часть теплоты при изобарическом процессе идёт на увеличение внутренней энергии двухатомного идеального газа?

**1.15.** Идеальный газ, занимающий объём  $V_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup> и находящийся под давлением  $p_0 = 2 \cdot 10^5$  н/м<sup>2</sup> при  $T_0 = 290$  К, был нагрет при постоянном объёме и затем расширился изобарически. Работа расширения оказалась равной 200 Дж. На сколько градусов нагрелся газ в изобарическом процессе?

**1.16.** Два теплоизолированных сосуда с объёмом  $V_1 = 1$  л и  $V_2 = 3$  л соединены трубкой с краном. До открытия крана в первом сосуде содержался азот под давлением  $p_1 = 0.5$  атм при температуре  $t_1 = 0^\circ$  С, а во втором – аргон под давлением  $p_2 = 1.4$  атм при температуре  $t_2 = 100^\circ$  С.

Определить, какие давление и температура установятся в смеси газов, если открыть кран?

**1.17.** При изобарическом расширении к 1 кмолью одноатомного идеального газа подведено 600 ккал тепла. Во сколько раз увеличился объём газа, если его начальная температура была 300 К и молярная теплоёмкость  $C_p = 5$  ккал/кмоль·К ?

**1.18.** Каково изменение внутренней энергии при испарении 100 г воды при 20°С, если пары воды подчиняются законам идеального газа и  $V_{ж} \ll V_{п}$ ? Удельная теплота парообразования  $l = 539$  кал/г.

**1.19.** Вычислить работу испарения 1 кмолья воды при переходе её в пар при 100°С и нормальном давлении, если разность молярных объёмов пара и жидкости составляет 30,186 м<sup>3</sup>/кмоль. Какое количество теплоты при этом подводится?

**1.20.** Определить, чему равна разность теплоёмкостей ( $C_p - C_v$ ) в случае: а) идеального газа, б) реального газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, если для последнего  $(\partial U/\partial V)_T = a/V^2$ .

**1.21.** Найти теплоту изотермического расширения  $l$  и теплоту изотермического сжатия  $h$  для идеального газа.

**1.22.** Доказать, что для воды при 4°С может выполняться равенство  $C_p = C_v$ .

**1.23.** Получить уравнение адиабаты для идеального газа, воспользовавшись первым законом термодинамики и уравнением состояния идеального газа.

**1.24.** Одноатомный идеальный газ сжимается по политропе, описываемой уравнением  $pV^2 = \text{const}$ . Найти молярную теплоёмкость газа и зависимость температуры от давления.

**1.25.** Найти молярную теплоёмкость идеального газа в процессе  $p = aV$ , где  $a = \text{const}$ . Выразить при этом работу расширения газа от объёма  $V_1$  до  $V_2$ . Подводится или отводится теплота при этом процессе?

**1.26.** Определить особенности следующих политропических процессов: а)  $pV^{0.8} = \text{const}$ , б)  $pV^{1.3} = \text{const}$ , в)  $pV^{1.5} = \text{const}$  в случае расширения двухатомного идеального газа.

**1.27.** Изобразить в системе координат  $p, V$  процесс с воздухом, считая его двухатомным идеальным газом, у которого удельная теплоёмкость  $C = -2$  кал/г·град. Чему равен показатель политропы в этом случае?

**1.28.** Показать, что адиабата идеального газа идёт круче, чем изотерма. Найти условия, при которых адиабата и изотерма совпадают. Доказать, что адиабата и изотерма могут пересекаться лишь в одной точке.

**1.29.** На плоскости с координатными осями  $p, V$  (рис. 1.2) через некоторую точку  $A$  проведены изотерма  $T$  и адиабата  $S$  идеального газа.

Показать, что политропиче-

ский процесс, изображаемый на этой диаграмме кривой  $DAD'$ , происходит при отрицательной теплоёмкости, а процесс, изображаемый кривой  $EAE'$ , – при положительной теплоёмкости.

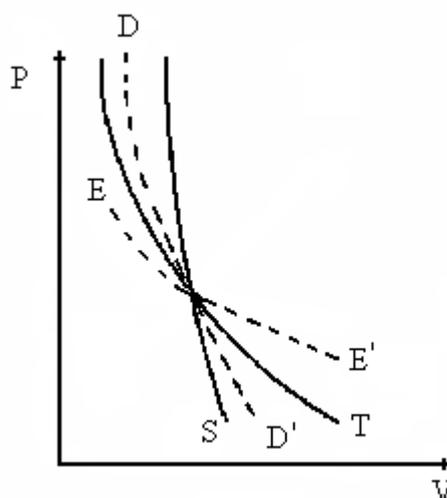


Рис. 1.2

**1.30.** Идеальный газ политропически расширяется от объёма  $V_1$  до объёма  $V_2$ . Вычислить работу, совершаемую идеальным газом в этом процессе, и количество тепла, которое получает газ, если начальное давление  $p_1$ , показатель политропы  $n$ .

**1.31.**  $5 \text{ м}^3$  воздуха при давлении 4 атм и температуре  $60^\circ \text{С}$  расширятся до трёхкратного объёма и давления 1 атм. Вычислить показатель политропы, работу расширения, количество теплоты и изменение внутренней энергии при этом политропическом процессе, считая воздух двухатомным идеальным газом.

**1.32.** Доказать, что отношение магнитных восприимчивостей

$$\frac{(\partial M / \partial H)_{\text{ад}}}{(\partial M / \partial H)_T} = \frac{C_M}{C_H}.$$

**1.33.** Доказать следующие соотношения:

а)  $C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ , где  $H$  – энтальпия,

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

в)  $\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V = \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ ,

г)  $(C_p - C_v) \frac{\partial^2 T}{\partial p \partial V} + \left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p - \left( \frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = 1$ .

**1.34.** Найти разность теплоёмкостей  $(C_{p,H} - C_{p,M})$  для идеального парамагнетика, внутренняя энергия которого зависит только от температуры. Термическое уравнение состояния парамагнетика имеет вид  $M = \chi H$ , где магнитная восприимчивость  $\chi$  по закону Кюри обратно

пропорциональна температуре и равна  $\kappa/T$  ( $\kappa$  – постоянная для данного вещества).

**1.35.** Найти уравнение адиабаты для идеального парамагнетика, у которого внутренняя энергия явно не зависит от намагниченности, а магнитная восприимчивость  $\chi$  следует закону Кюри:  $\chi = M/H = A/T$ , где  $A$  – постоянная для данного вещества.

**1.36.** Доказать, что при одинаковых начальных и конечных температурах работа, совершаемая идеальным газом при  $p = const$ , по абсолютной величине в  $(\gamma - 1)$  раз больше работы адиабатического процесса.

**1.37.** Одним из самых точных экспериментальных способов определения отношения  $\gamma = C_p/C_v$  является измерение скорости звука в изучаемом газе. Найти связь между скоростью звука  $v$ , отношением теплоёмкостей  $\gamma$  и изотермическим модулем упругости, если известно, что скорость звука в упругой среде  $v = \sqrt{\varepsilon/\rho}$ , где  $\varepsilon$  – модуль упругости,  $\rho$  – плотность среды. Найти скорость звука в воздухе при  $0^\circ\text{C}$ , считая воздух идеальным газом.

**1.38.** Показать, что отнесённая к единице объёма тела элементарная работа, совершаемая источником в процессе намагничивания  $\delta A$ , равна  $HdM$ , и записать первый закон термодинамики для магнетика во внешнем однородном магнитном поле напряжённостью  $H$ .

**1.39.** Киломоль кислорода находится при температуре  $300\text{ K}$  и давлении  $10^7\text{ н/м}^2$ . Найти объём газа, считая, что состояние кислорода при данных условиях описывается уравнением Ван-дер-Ваальса. Значения постоянных для кислорода:  $a = 1.35 \cdot 10^5\text{ н} \cdot \text{м}^4/\text{кмоль}^2$ ;  $b = 3 \cdot 10^{-2}\text{ м}^3/\text{кмоль}$ .

**1.40.** Два киломоля азота находятся при температуре  $300\text{ K}$  и давлении  $5 \cdot 10^6\text{ н/м}^2$ . Найдите объём азота, считая, что его состояние описывается уравнением Ван-дер-Ваальса с постоянными  $a = 1.36 \cdot 10^5\text{ н} \cdot \text{м}^4/\text{кмоль}^2$ ;  $b = 3.85 \cdot 10^{-2}\text{ м}^3/\text{кмоль}$ .

**1.41.** Показать, что во всех случаях, когда объём газа велик по сравнению с его критическим объёмом, уравнение состояния Ван-дер-Ваальса переходит в уравнение состояния Клапейрона – Менделеева.

**1.42.** Два идеальных газа с различными теплоёмкостями  $C_{v1}$  и  $C_{v2}$ , взятые в количестве одного моля каждый, разделены адиабатически скользящим поршнем. Показать, что эта термически неоднородная система (т.е. система, части которой при равновесии имеют различные температуры) не голономна, т.е. что для этой системы  $dQ$  не имеет интегрирующего множителя (пример Т.А. Афанасьевой-Эренфест).

**1.43.** Вычислить показатель адиабаты  $\gamma$  для смеси, состоящей из  $\nu_1$  молей одноатомного,  $\nu_2$  молей двухатомного и  $\nu_3$  молей трёхатомного идеального газа.

**1.44.** Температура одного моля идеального газа с известным  $\gamma$  повышается на  $\Delta T$  при изобарическом, изохорическом и адиабатическом процессах. Определить приращение внутренней энергии  $\Delta U$  газа.

**1.45.** Определить скорость звуковой волны, распространяющейся в реальном газе, состояние которого описывается уравнением Ван-дер-Ваальса.

**1.46.** Изобразить для идеального газа графические зависимости изохорических, изобарических, изотермических и адиабатических процессов на диаграммах  $(p, V)$ ,  $(T, V)$  и  $(T, p)$ . Графики изобразить проходящими через общую для них точку.

**1.47.** Изобразить для идеального газа графические зависимости:

а) изохорического, изобарического и адиабатического процессов на диаграмме  $U, T$ ;

б) изохорического, изобарического, изотермического и адиабатического процессов на диаграммах  $U, V$  и  $U, p$ .

### **Контрольные вопросы**

1. Какие системы изучает термодинамика?
2. В чём особенности термодинамического метода исследования?
3. Сформулировать первый и второй постулаты термодинамики.
4. Привести примеры внутренних и внешних термодинамических параметров.
5. Дать определение и привести примеры интенсивных и экстенсивных термодинамических параметров, назовите их основные свойства.
6. Назвать известные вам изопрцессы.
7. Что такое идеальный газ?
8. Что понимается под изолированной системой? адиабатически изолированной системой? открытой системой?
9. Что такое квазистатический процесс? Почему он называется равновесным?
10. Что называется состоянием термодинамического равновесия системы? стационарным равновесием?
11. Как записывается работа в термодинамике для простой системы? для сложной системы?
12. Что называется термическим и калорическим уравнением состояния? Записать их для простой системы, для сложной системы?
13. Записать термическое и калорическое уравнения состояния для идеального и реального газов.
14. Почему существует множество термических уравнений состояния реального газа (уравнение Ван-дер-Ваальса, Бергло, Клаузиуса, Дитеричи и др.)? Чем они различаются?

15. Записать уравнение состояния реального газа в наиболее общей вириальной форме.

16. Что называется термическими и калорическими свойствами системы? Перечислить их.

17. Дать определение понятий внутренней энергии, теплоты, работы.

18. Какие существуют два основных способа преобразования внутренней энергии системы? В чём их различие?

19. Почему бессмысленно говорить о запасе теплоты или работы в теле?

20. Как доказать, что количество теплоты или работы – функции процесса, а не состояния системы?

21. В чём различие между функцией процесса и функцией состояния с физической и математической точки зрения?

22. Дать дифференциальную, интегральную и словесную формулировки первого закона термодинамики.

23. В каких частных случаях работа и теплота могут стать функциями состояния? Почему?

24. Может ли идеальный газ изотермически расшириться без сообщения теплоты извне?

25. Как изменяется температура идеального газа в процессе квазистатического адиабатического расширения? адиабатического сжатия?

26. Одну и ту же массу идеального газа нагревают на  $1^\circ\text{C}$  при  $V = \text{const}$ , затем – при  $p = \text{const}$ . В каком случае требуется большее количество теплоты и почему?

27. Что такое теплоёмкость системы? теплота изотермического расширения (сжатия)? Получить выражения для них с помощью первого закона термодинамики.

28. Является ли теплоёмкость системы в общем случае функцией состояния? Являются ли  $C_p$  и  $C_V$  функциями состояния?

29. Может ли теплоёмкость  $C_p$  или  $C_V$  иметь отрицательное значение? Что означает  $C < 0$ ? Может ли при этом система находиться в состоянии устойчивого равновесия?

30. При каком условии возможно и возможно ли вообще равенство  $C_p = C_V$ ?

31. Что такое политропический процесс? Какие частные случаи политропических процессов Вы знаете? Чему равен показатель политропического процесса  $n$  в различных частных случаях?

32. Сформулируйте законы Гесса и Кирхгофа. Получите их с помощью первого закона термодинамики.

## ГЛАВА II

### ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И МЕТОД ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ЦИКЛОВ

#### 2.1. Различные словесные формулировки второго закона термодинамики. Обратимые и необратимые процессы

Второй закон термодинамики является эмпирическим законом, поэтому его можно сформулировать различными эквивалентными способами. Приведём важнейшие формулировки.

1. **Теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более горячему** (формулировка *Клаузиуса*). Эту формулировку надо понимать так, что в природе не существует такого процесса, который отнимал бы некоторое количество тепла от холодного теплового резервуара и вводил бы это же самое количество тепла в более нагретый резервуар, причём процесс происходил бы самопроизвольно, не оставляя при этом каких-либо других изменений в окружающей среде. Будем называть изменение состояния системы (если процесс не замкнутый) или изменение термодинамического состояния окружающей среды при круговом (циклическом) процессе *компенсацией*. Таким образом, Клаузиус утверждает, что без компенсации тепло нельзя перевести от менее нагретого тела к более нагретому.

2. **Невозможно перевести теплоту в работу без компенсации** (формулировка *Томсона*).

3. **Невозможно создать вечный двигатель второго рода**. Невозможно создать циклически (периодически) действующее устройство, которое производило бы работу за счёт поглощения тепла от одного теплового резервуара, не совершая при этом никаких других изменений состояния окружающей среды (формулировка *Оствальда*).

4. **Принцип адиабатической недостижимости**: вблизи любого термически равновесного состояния термически однородной системы существует другое состояние, которое как угодно мало отличается от первого, но никогда не может быть достигнуто из него адиабатически обратимым путём (формулировка *Каратеодори*).

Эквивалентность формулировок Томсона и Оствальда очевидна. В примерах решения задач показывается эквивалентность формулировок Клаузиуса и Томсона. Эквивалентность формулировки Томсона и принципа Каратеодори предлагаем показать самостоятельно.

Согласно второму закону термодинамики, в природе возможны процессы, при которых превращение теплоты в работу связано с компенсацией, и невозможны процессы, при которых такое превращение не сопровождается какими-либо изменениями в системе или окружающей

среде. Это приводит к делению всех термодинамических процессов замкнутой системы на два класса: обратимые и необратимые.

Процесс перехода системы из исходного состояния 1 в конечное состояние 2 называется обратимым, если возвращение системы в исходное состояние можно осуществить без каких-либо изменений в окружении (без компенсации). Процесс же перехода системы из состояния 1 в состояние 2 называется необратимым, если обратный переход системы из 2 в 1 невозможно осуществить без компенсации.

Можно дать и другие определения. Обратимым процессом называется такой процесс, который можно провести в обратном направлении так, чтобы система пришла в исходное состояние через те же промежуточные состояния, что и при прямом процессе. Если же процесс таков, что его нельзя провести в обратном направлении через те же промежуточные состояния, которые он проходит в прямом направлении, то его называют необратимым.

Согласно определениям, всякий процесс, идущий с бесконечно малой скоростью (квазистатический процесс), является обратимым, поскольку он представляет собой последовательность проходимых системой равновесных состояний. В каждый момент времени состояние системы полностью определяется внешними параметрами и температурой, поэтому при равновесных изменениях этих параметров в обратном порядке система также в обратном порядке пройдёт те же состояния и придёт в начальное состояние, не вызывая изменений в окружающих телах.

Процессы с трением, диффузии, теплопередачи при конечной разности температур являются необратимыми. Необратимым является и процесс расширения газа в пустоту (в вакуум). При таком расширении газа не совершается работа (внешнее давление равно нулю), а сжать газ так, чтобы не совершить работы, невозможно. Произведённая же при сжатии газа

работа идёт на нагревание газа. Чтобы газ не разогрелся, необходимо отнять у него теплоту и превратить её в работу, а это без компенсации невозможно.

При переходе системы из одного состояния в другое в ней может произойти ряд различных процессов. Если сложный процесс состоит из последовательности ряда обратимых процессов, то, очевидно, и весь этот процесс обратим. Если же хотя бы один из отдельных процессов необратим, то и весь сложный процесс будет также необратим.

## 2.2. Принципы энтропии. Основное уравнение термодинамики

Словесные формулировки второго закона термодинамики приводят к заключению, что у всякой системы существует новая аддитивная

функция состояния, энтропия  $S$ , изменение которой в равновесном процессе определяется выражением

$$\frac{\delta Q}{T} = dS \quad (2.1)$$

или

$$TdS = \delta Q. \quad (2.2)$$

Последнее выражение для элементарной теплоты имеет такой же вид, как и выражение (1.3) для элементарной работы, причём абсолютная температура  $T$  является интенсивным параметром теплопередачи (термическая обобщённая сила), а энтропия  $S$  – экстенсивным параметром теплопередачи (обобщённая координата). Сходство выражений  $\delta Q$  и  $\delta A$  обусловлено родственностью природы этих величин: и та и другая выражают количество энергии, получаемое системой.

Если процесс, совершаемый системой, является необратимым, то изменение энтропии определяется выражением

$$dS > \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.3)$$

Неравенство (2.3) представляет собой количественную формулировку второго закона термодинамики для необратимых процессов. Вместе с уравнением (2.1) неравенство (2.3) даёт математический критерий, который позволяет делать заключение об обратимости и необратимости конкретного процесса. Действительно, вычисляя величину  $dS$  или  $\Delta S$  (равную разности энтропий в конечном и исходном состоянии системы) и сравнивая её с величиной  $\frac{\delta Q}{T}$  или  $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ , рассчитанной для данного процесса, приходим к заключению, что процесс обратим, если обе величины совпадают, т.е.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.4)$$

Если же  $dS > \frac{\delta Q}{T}$ , то рассматриваемый процесс является необратимым.

Объединяя выражения (2.1) и (2.3) с уравнением первого закона термодинамики

$$\delta Q = dU + \sum X_i dx_i,$$

получим выражение

$$\boxed{TdS \geq dU + \sum X_i dx_i}, \quad (2.5)$$

где равенство относится к равновесным процессам, а неравенство соответствует процессам необратимым. Выражение (2.5) носит название основного уравнения (неравенства) термодинамики для статических (нестатических) процессов систем с постоянным числом частиц. Все

приложения термодинамики к конкретным проблемам базируются на основном уравнении и неравенстве (2.5).

При этом уравнение (2.5) определяет свойства равновесных систем, а неравенство (2.5) позволяет установить условия равновесия и устойчивости различных термодинамических систем. Применения уравнения (2.5) для решения различных термодинамических задач рассмотрено в примерах решения задач.

### 2.3. Метод термодинамических циклов. Цикл Карно

Применение законов термодинамики для решения конкретных термодинамических задач осуществляется двумя способами, в соответствии с которыми различают два метода термодинамики: метод круговых процессов (метод циклов) и метод термодинамических потенциалов (или метод характеристических функций).

Идея метода циклов заключается в том, что для установления закономерности того или иного явления рассматривается подходящим образом подобранный обратимый цикл и к этому циклу применяются уравнения первого и второго законов термодинамики:

$$\oint \delta Q = \oint \delta A, \quad (2.6)$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (2.7)$$

С помощью этих уравнений удаётся найти искомую закономерность, если выбранный цикл таков, что имеется возможность вычисления необходимых величин, входящих в уравнения (2.6) и (2.7) для всех элементов цикла.

Метод циклов может быть принципиально применим для решения любой задачи, но, с другой стороны, он имеет существенный недостаток: успех решения задачи зависит от выбора необходимого цикла. Никаких же критериев, которые априори позволяют выбрать необходимый цикл, в термодинамике не существует.

Наиболее часто при решении конкретных задач исследуемую систему заставляют мысленно совершать цикл Карно (рис. 2.1).

Рабочее тело (идеальный газ) совершает четыре процесса – два изотермических (с температурами  $T_1$  и  $T_2$ ) и два адиабатических, в ходе

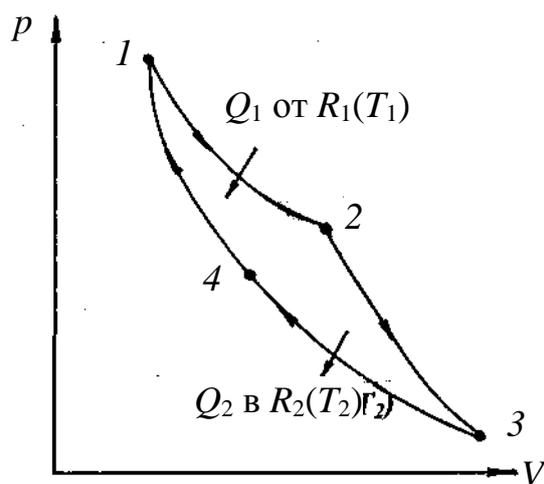


Рис. 2.1

которых поглощается тепло  $Q_1$  от теплового резервуара  $R_1$  (нагреватель); тепловому резервуару  $R_2$  (холодильник) отдаётся тепло  $Q_2$ , а над окружающей средой совершается работа  $A = Q_1 - Q_2$ . Если все процессы обратимы, цикл Карно можно провести в обратном направлении.

В основе действия любой тепловой машины лежит некоторый термодинамический цикл. Коэффициентом полезного действия (КПД) тепловой машины называется отношение работы  $A$ , производимой машиной за цикл, к количеству теплоты  $Q_1$ , полученной этой машиной за цикл:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (2.8)$$

Для тепловой машины, в основе работы которой лежит цикл Карно, доказываются две теоремы Карно:

**1-я теорема Карно.** КПД цикла Карно не зависит от природы рабочего вещества, а определяется только температурами нагревателя ( $T_1$ ) и холодильника ( $T_2$ ):

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (2.9)$$

**2-я теорема Карно.** КПД машины, работающей по необратимому циклу Карно, меньше КПД обратимой машины:

$$\eta_n < \eta. \quad (2.10)$$

**Пример 2.1.** Получить выражение для энтропии одного моля идеального газа, когда молярная теплоёмкость при постоянном объёме  $C_V$  постоянна.

**Решение.** Для простой системы, характеризуемой параметрами  $p$ ,  $V$ ,  $T$ , основное уравнение термодинамики (2.5) можно записать в следующем виде:

$$TdS = dU + pdV. \quad (2.11)$$

Используя термическое ( $pV = RT$ ) и калорическое ( $dU = C_V dT$ ) уравнения состояния идеального газа, а также выражение (2.11), получаем дифференциальное выражение

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

После интегрирования будем иметь следующую формулу для вычисления энтропии одного моля идеального газа:

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S_0, \quad (2.12)$$

где  $S_0$  – постоянная интегрирования. Если имеется  $\nu$  молей газа, то, в силу аддитивности энтропии, её выражение принимает вид

$$S(T, V, \nu) = \nu (C_V \ln T + R \ln(V/\nu) + S_0). \quad (2.13)$$

**Пример 2.2.** Показать, что внутренняя энергия системы с уравнением состояния  $p = f(V) T$  не зависит от объёма ( $p$  – давление,  $T$  – абсолютная температура,  $f(V)$  – функция только объёма).

**Решение.** Воспользуемся объединённым уравнением термодинамики (2.11):

$$TdS = dU + pdV.$$

Выбирая в качестве переменных для задания состояния системы  $T$  и  $V$ , расписываем полные дифференциалы  $dU$  и  $dS$  через частные производные по  $T$  и  $V$ . Подставляя их в (2.11), получаем следующее выражение:

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

Отсюда можно определить производные энтропии:

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

Энтропия – функция состояния, её дифференциал является полным. Условием полного дифференциала является равенство вторых смешанных

производных  $\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}$ , поэтому

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

Но  $U$  – тоже функция состояния,  $\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$ , следовательно,

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

или

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p.} \quad (2.14)$$

Вычислим  $(\partial p / \partial T)_V$ , используя условие  $p = f(V)T$ . Правая часть равенства (2.14) обращается в нуль, следовательно,

$$(\partial U/\partial V)_T = 0.$$

Таким образом, внутренняя энергия системы является функцией только температуры.

Равенство (2.14) даёт в дифференциальной форме связь между калорическим и термическим уравнениями состояния системы, которая характеризуется параметрами  $p, V, T$ . Оно широко применяется при решении различных термодинамических задач, так как позволяет определять производную  $(\partial U/\partial V)_T$ , т. е. определять зависимость внутренней энергии системы от объёма, располагая только термическим уравнением состояния.

**Пример 2.3.** Найти изменение энтропии простой системы, характеризуемой параметрами  $p, V, T$ , при переходе из исходного состояния 1 в состояние 2. Записать  $\Delta S$  в переменных  $V, T; T, p; p, V$ .

**Решение.** Используя объединённое уравнение (2.11) и равенство (2.14), получаем:

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

Откуда

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV. \quad (2.15)$$

Аналогичное выражение получится, если взять первый закон термодинамики в виде (1.15) и подставить в равенство (2.4):

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{l}{T} dV.$$

Согласно (1.9),

$$l = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p.$$

С другой стороны,

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

Следовательно,

$$l = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (2.16)$$

В переменных  $p, T$  объединённое уравнение (2.11) можно расписать следующим образом:

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

Из примера (1.7) видно, что коэффициент при  $dT$  равен  $C_p$ .

Проводя рассуждения, аналогичные примеру 2.2, но используя для задания состояния параметры  $p$  и  $T$ , легко показать, что коэффициент при  $dp$  равен  $-T(\partial V/\partial T)_p$ . Таким образом,

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp. \quad (2.17)$$

Эту же формулу легко получить, используя первый закон термодинамики в виде (1.16)

$$\delta Q = C_p dT + h dp.$$

Подставляя последнее выражение в равенство (2.4), получаем следующую формулу для вычисления энтропии:

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT + \int_{p_1}^{p_2} \frac{h}{T} dp.$$

Используя связь  $h$  и  $l$  (1.18), равенство (2.16), а также известное соотношение

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = -1, \quad (2.18)$$

получаем, что  $h = -T(\partial V/\partial T)_p$ . И тогда получаем соотношение (2.17):

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp.$$

В переменных  $p, V$  преобразования можно провести так:

$$TdS = dU + p dV = C_V dT + [(\partial U/\partial V)_T + p] dV.$$

Используя соотношение (1.7), объединённое уравнение можно переписать в следующем виде:

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

Расписывая дифференциал  $T = T(p, V)$ , окончательно получаем:

$$TdS = C_V \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + C_V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + (C_p - C_V) \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV =$$

$$= C_V \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + C_p \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV.$$

Откуда

$$S_2 - S_1 = \int_{p_1}^{p_2} \frac{C_V}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \int_{V_1}^{V_2} \frac{C_p}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV. \quad (2.19)$$

Из формул (2.15), (2.17), (2.19), часто называемых формулами Кирхгофа, для вычисления энтропии простой системы можно легко получить соответствующие формулы для вычисления энтропии идеального газа при переходе из состояния 1 в состояние 2:

а) в переменных  $T, V$

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad (2.20)$$

б) в переменных  $p, V$

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V \ln \frac{p_2}{p_1}; \quad (2.21)$$

в) в переменных  $p, T$

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (2.22)$$

**Пример 2.4.** Термическое и калорическое уравнения состояния идеального электронного газа связаны соотношением  $pV = (2/3)U$ . Найти для этого газа уравнение адиабаты в переменных  $T$  и  $V$ .

**Решение.** Первый закон термодинамики для электронного газа согласно (1.5) можно записать в следующем виде:

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

откуда, при условии адиабатичности, т.е.  $\delta Q = 0$ , получаем:

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

Используя (2.14), перепишем последнее выражение в виде

$$\frac{dT}{dV} = -T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V / \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

Дифференцируя выражение  $pV = (2/3)U$  по температуре при постоянном объёме, найдём

$$V \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{2}{3} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V,$$

поэтому  $\frac{dT}{dV} = -\frac{2T}{3V}$ . Интегрируя, находим  $TV^{2/3} = \text{const}$ . Из полученного

уравнения адиабаты видно, что при адиабатических процессах идеальный электронный газ ведёт себя как обычный одноатомный идеальный газ с  $\gamma = 5/3$ .

**Пример 2.5.** Показать, что термическое уравнение состояния идеального парамагнетика, внутренняя энергия которого зависит только от температуры, имеет вид  $M = f(H/T)$ .

**Решение.** Для простой термодинамической системы, которая характеризуется внешним параметром  $x$ , внутренним параметром  $X$  и температурой  $T$ , выражение (2.14) имеет вид

$$T \left( \frac{\partial X}{\partial T} \right)_x = \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_T + X. \quad (2.23)$$

В случае идеального парамагнетика  $\delta A = -HdM$ , поэтому  $X = -H$ ,  $x = M$  и

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

Так как внутренняя энергия идеальных систем является функцией только температуры,  $(\partial U/\partial M)_T = 0$  и  $(\partial H/\partial T)_M = H/T$ , откуда после интегрирования получаем  $M = f(H/T)$ .

Явный вид функции  $f(H/T)$  термодинамика определить не может. Рассмотренную задачу можно распространить на случай любой идеальной системы (идеальный газ, идеальный диэлектрик и т.д.). У любой такой системы термическое уравнение состояния имеет вид

$$X = f(x/T).$$

**Пример 2.6.** Кусок железа массой  $m_1 = 100$  г, нагретый до  $T_1 = 573.15$  К, спускают в воду с температурой  $T_0 = 300.15$  К. Удельная теплоёмкость железа  $C_1 = 0.11$  кал/(г·К). Найти суммарное изменение энтропии железа и воды, предполагая, что воды достаточно много и сжимаемость рассматриваемых веществ при атмосферном давлении практически равна нулю.

**Решение.** Изменение энтропии рассматриваемой системы имеет вид  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ , где  $\Delta S_1$  – изменение энтропии железа,  $\Delta S_2$  – изменение энтропии воды. Как известно,  $\delta Q = cmdT$ . Тогда, используя (2.4), запишем:

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^T \frac{C_1 m_1 dT}{T} = C_1 m_1 \ln \frac{T}{T_1}, \quad \Delta S_2 = \int_{T_0}^T \frac{C m dT}{T} = C m \ln \frac{T}{T_0},$$

где  $m_1$  и  $m$  – соответственно масса железа и воды;  $T$  – конечная температура;  $T_0$  – начальная температура воды;  $T_1$  – начальная температура железа;  $C_1$  и  $C$  – удельные теплоёмкости железа и воды.

Так как масса воды значительно больше массы железа, то температура  $T$  мало отличается от  $T_0$ , поэтому

$$\Delta S_1 \approx C_1 m_1 \ln \frac{T_0}{T}.$$

В выражении для  $\Delta S_2$  отношение  $T/T_0$ , близкое к единице, можно преобразовать к виду

$$\frac{T}{T_0} = \frac{C_1 m_1 T_1 + c m T_0}{T_0 (C_1 m_1 + C m)} = 1 + \frac{m_1 C_1}{m C} \frac{1}{1 + \frac{m_1 C_1}{m C} \left( \frac{T_1}{T_0} - 1 \right)} \approx 1 + \frac{m_1 C_1}{m C} \left( \frac{T_1}{T_0} - 1 \right).$$

Тогда

$$\ln \frac{T}{T_0} \approx \frac{m_1 C_1}{m C} \left( \frac{T_1}{T_0} - 1 \right), \quad \Delta S_2 = m_1 C_1 \left[ \frac{T_1}{T_0} - 1 \right],$$

и для полного изменения энтропии окончательно получаем:

$$\Delta S = \Delta S_2 + \Delta S_1 \approx m_1 C_1 \left( \frac{T_1}{T_0} - 1 + \ln \frac{T_0}{T_1} \right) \approx 2.89 \text{ (кал)}.$$

**Пример 2.7.** Некоторое количество воды при температуре  $T_1$  смешивают с равным по массе количеством воды при температуре  $T_2$ . Покажите, что энтропия конечного состояния, которое получается после выравнивания температур, больше энтропии начального состояния этой системы.

**Решение.** Изменение энтропии определяется начальным и конечным состояниями системы (2.4) и для воображаемого обратимого процесса имеет вид

$$\Delta S = \int_{T_1}^T \frac{\delta Q}{T} + \int_{T_2}^T \frac{\delta Q}{T},$$

где  $T = (T_1 + T_2)/2$  – температура смеси. Элементарное количество теплоты  $\delta Q$  равно  $C m dT$ , поэтому

$$\Delta S = C m \left( \ln \frac{T}{T_1} + \ln \frac{T}{T_2} \right) = C m \ln \frac{T^2}{T_1 T_2} = C m \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2}.$$

Величина, стоящая под знаком логарифма, больше единицы, так как  $(T_1 + T_2)^2 > 4 T_1 T_2$ . Поэтому изменение энтропии можно представить формулой  $\Delta S = (S_2 - S_1) > 0$ .

**Пример 2.8.** Происходит диффузное смешение газов двух сортов, первоначально находившихся в двух сосудах и имевших одинаковые давления и температуры. Показать, что при этом энтропия возрастает на следующую величину:

$$\Delta S = -R(v_1 \ln \frac{v_1}{v_1 + v_2} + v_2 \ln \frac{v_2}{v_1 + v_2}),$$

где  $v_1$  и  $v_2$  – числа молей компонентов. Принять, что процесс смешения происходит при постоянных температуре и давлении.

**Решение.** Вначале газы 1 и 2 занимали объёмы  $V_1 = v_1 RT/p$  и  $V_2 = v_2 RT/p$  и были разделены перегородкой. После устранения перегородки они перемешиваются за счёт диффузии. Прежде чем рассмотреть диффузионный процесс, рассмотрим абстрактный процесс, который обратимым образом разделяет смесь газов в состоянии  $(V = V_1 + V_2, T, p)$  на чистые газы, находящиеся в состояниях  $(V, T, p_1)$  и  $(V, T, p_2)$ .

Такой процесс может быть реализован с помощью устройства, изображённого на рис. 2.2. Контейнер объёмом  $V$  состоит из двух контейнеров, причём полупроницаемая стенка  $B$  пропускает только частицы газа 2, в то время как полупроницаемая стенка  $A$  пропускает только частицы газа 1. Давление, которое оказывает на полупроницаемую перегородку не

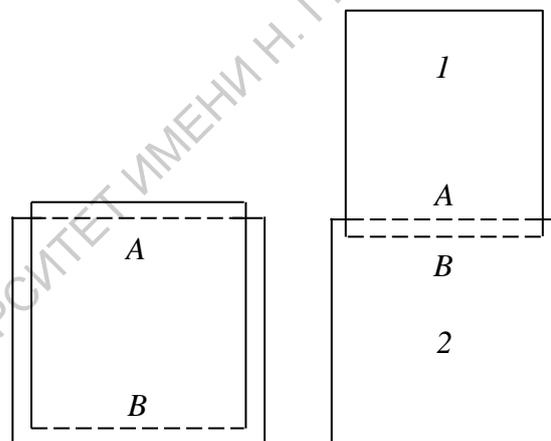


Рис. 2.2

пропускаемый ею газ, равно его парциальному давлению. Считаем, что парциальное давление каждого компонента смеси пропорционально его молярной концентрации. Следовательно, при разделении двух контейнеров стенки контейнера с газом 1 испытывают парциальное давление  $p_1$ , так что полная сила, действующая на контейнер, равна нулю. Таким образом, при адиабатическом процессе работа не совершается и внутренняя энергия и температуры остаются неизменными. Соответственно не происходит и изменения энтропии. Чтобы вернуть газы в исходные состояния, разделённые газы изотермически сжимаются от объёма  $V$  до объёмов  $V_1$  и  $V_2$  соответственно. Интегрируя выражение  $dS = \delta Q/T = (p/T)dV = vRdV/V$ , получаем приращение энтропии для каждого компонента:

$$\Delta S_1 = v_1 R \ln(V_1 / V), \quad \Delta S_2 = v_2 R \ln(V_2 / V).$$

Таким образом, сумма  $\Delta S_1 + \Delta S_2$  представляет собой изменение энтропии при обратимом разделении смешанных газов. Следовательно, увеличение энтропии при диффузии должно быть равно следующей величине:

$$\Delta S = -(\Delta S_1 + \Delta S_2) = -R(v_1 \ln \frac{V_1}{V} + v_2 \ln \frac{V_2}{V}) = -R(v_1 \ln \frac{v_1}{v_1 + v_2} + v_2 \ln \frac{v_2}{v_1 + v_2}).$$

Из полученного выражения видно, что возрастание энтропии при смешении двух идеальных газов зависит только от количества молей газов, но не зависит от их природы. В предельном случае смешения двух идентичных газов увеличения энтропии не должно быть, так как при этом после удаления полупроницаемых перегородок никакого термодинамического процесса в системе не происходит. Таким образом, смешение двух идентичных газов нельзя рассматривать как предельный случай смешения двух различных газов и, следовательно, при переходе от смеси сколь угодно близких по своим свойствам и разделимых из этой смеси газов к смеси одинаковых и, следовательно, неразделимых на первоначальные порции газов, величина  $\Delta S$  испытывает скачок. Это заключение известно в термодинамике как парадокс Гиббса.

**Пример 2.9.** Вычислить разность молярных теплоёмкостей газа Ван-дер-Ваальса.

**Решение.** Первый закон термодинамики для разности теплоёмкостей системы, характеризуемой параметрами  $p, V, T$ , согласно (1.7), имеет вид

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

с помощью выражения (2.14) его можно переписать:

$$C_p - C_V = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{dV}{dT} \right)_p .$$

Используя известное соотношение между термическими коэффициентами системы (2.18)

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

и получая из него  $(\partial V / \partial T)_p$ , окончательно получаем:

$$C_p - C_V = -T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 / \left( \frac{dp}{dV} \right)_T .$$

Из уравнения Ван-дер-Ваальса находим производные:

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

Таким образом,

$$C_p - C_V = \frac{R}{1 - 2a(V - b)^2 / RTV^3}.$$

Для не очень плотного газа, оставляя лишь члены, линейные относительно  $a$  и  $b$ , получаем:

$$C_p - C_V = R\left(1 - \frac{2a}{RTV}\right).$$

**Пример 2.10.** Показать эквивалентность формулировок Клаузиуса и Томсона.

**Решение.** Для того чтобы показать, что формулировки эквивалентны, достаточно показать, что если нарушается одна из них, то это приводит к нарушению другой. Формулировка Клаузиуса будет нарушена, если от низкотемпературного теплового резервуара  $R_1$  будет взято количества тепла  $Q_1$  ( $Q_1 > 0$ ) и передано без каких-либо других изменений системы и окружающей среды тепловому резервуару  $R_2$ . Предположим, что этот процесс возможен. Объединим его с циклом Карно  $C$ , действующим между двумя тепловыми резервуарами  $R_2$  и  $R_1$ . От  $R_2$  берётся тепло  $Q_1 + Q_2$  ( $Q_2 > 0$ ), а резервуару  $R_1$  передаётся тепло  $Q_1$ , при этом производится работа, эквивалентная  $Q_2$  (рис. 2.3, а). Тогда общим результатом действия двух процессов будет полное преобразование в работу количества тепла  $Q_2$ , взятого от резервуара  $R_2$ . Но это является нарушением формулировки Томсона.

Покажем теперь, что при нарушении формулировки Томсона формулировка Клаузиуса также нарушается. При нарушении формулировки Томсона возможно получить положительное количества тепла  $Q_2$  ( $Q_2 > 0$ ) от теплового резервуара  $R_2$  и полностью преобразовать это тепло в работу без компенсации. Объединим этот процесс с циклом Карно, при котором от холодного резервуара  $R_1$  берётся количества тепла  $Q_1$  ( $Q_1 > 0$ ) и резервуару  $R_2$  передаётся тепло  $Q_1 + Q_2$  (рис. 2.3, б).

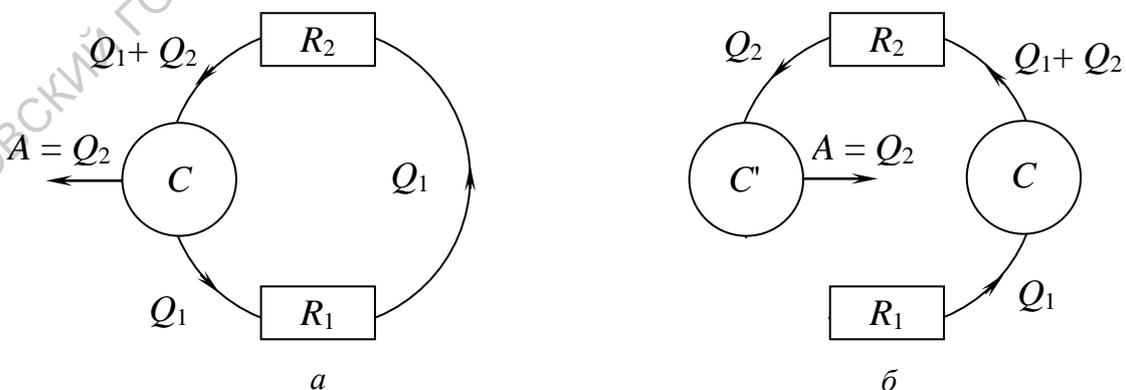


Рис. 2.3

В результате этих процессов не происходит никаких других изменений, кроме передачи тепла  $Q_1$  от холодного резервуара  $R_1$  к горячему  $R_2$ . Это противоречит формулировке Клаузиуса.

**Пример 2.11.** Показать, что для любого вещества политропа может пересекать изотерму не более чем в одной точке.

**Решение.** Допустим противоположное, предположив, что  $A$  и  $B$  – две соседние точки, в которых политропа  $D$  пересекает изотерму (рис. 2.4). Применим к циклу  $ACBDA$  равенство Клаузиуса (2.7). На политропе  $ADB$  теплоёмкость  $C$

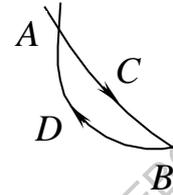


Рис. 2.4

постоянна, поэтому  $\int_{ADB} \frac{\delta Q}{T} = C \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = 0$ .

Интеграл обращается в нуль, так как  $T_A = T_B$ , поскольку точки  $A$  и  $B$  лежат на изотерме. На изотерме  $ACB$

$$\int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{Q}{T}.$$

Таким образом, равенство Клаузиуса (2.7) сводится к равенству  $Q = 0$ , где  $Q$  – тепло, полученное системой. Но для кругового процесса по первому закону термодинамики (2.6)  $Q = A$ , причём совершаемая работа пропорциональна площади цикла. Следовательно, площадь цикла  $ACBDA$  равна нулю, что может быть тогда, когда между точками  $A$  и  $B$  политропа и изотерма пересекаются между собой. Но это противоречит предположению, что  $A$  и  $B$  – соседние точки пересечения политропы и изотермы.

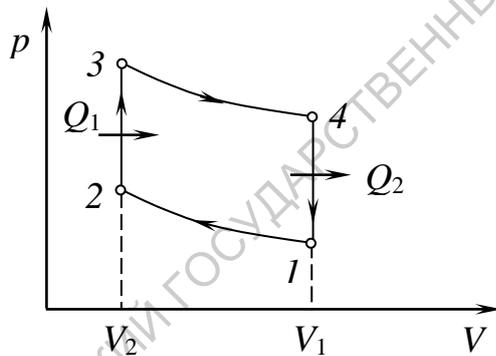


Рис. 2.5

**Пример 2.12.** Найдите выражение для КПД карбюраторного четырёхтактного двигателя внутреннего сгорания, работающего по циклу Отто, состоящему из двух адиабатических и двух изохорических процессов (рис. 2.5). Параметром цикла является величина  $\varepsilon = V_1/V_2$  – степень сжатия горючей смеси, которую можно считать идеальным газом.

**Решение.** Для определения КПД цикла воспользуемся выражением (2.8). Для этого необходимо рассчитать  $Q_1$  (количество тепла, которое система получает) и  $Q_2$  (количество тепла, отдаваемое системой за один цикл). На адиабатических участках  $1 \rightarrow 2$  и  $3 \rightarrow 4$  теплообмен отсутствует. Для изохорического процесса  $2 \rightarrow 3$  первый закон термодинамики позволяет записать выражение

$$Q_{23} = \int_2^3 C_V dT = C_V (T_3 - T_2).$$

Так как изотерма, проходящая через точку 3, лежит выше изотермы, которую можно провести через точку 2, то  $T_3 > T_2$  и  $Q_{23} > 0$ . Аналогично, для второго изохорического процесса  $4 \rightarrow 1$  имеем

$$Q_{41} = \int_4^1 C_V dT = C_V (T_1 - T_4).$$

Так как  $T_1 < T_4$ , то на этом участке система отдаёт тепло. Обозначим  $Q_1 = Q_{23}$  и  $Q_2 = Q_{41}$ . Подставляя абсолютные величины  $Q_1$  и  $Q_2$  в выражение (2.8) (знаки теплот уже учтены при выводе формулы для КПД), будем иметь

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}.$$

Для дальнейших преобразований следует воспользоваться уравнением адиабаты для идеального газа в переменных  $T$  и  $V$ :

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad \text{или} \quad T_2 = T_1 \varepsilon^{\gamma-1}$$

( $\varepsilon = V_1/V_2$ ,  $\gamma = C_p/C_V$ ). Аналогично для температуры  $T_3$  будем иметь  $T_3 = T_4 \varepsilon^{\gamma-1}$ . Окончательно КПД цикла Отто будет выражен только через  $\varepsilon$  и  $\gamma$ :

$$\eta = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}}.$$

**Пример 2.13.** Известно, что при температуре  $4^\circ\text{C}$  коэффициент объёмного расширения воды равен нулю. Показать, что эта температура не может быть достигнута с помощью адиабатического расширения.

**Решение.** Предположим обратное и рассмотрим обратимый цикл Карно с водой в качестве рабочего вещества (см. рис. 2.1). Пусть температура нагревателя  $T = 283\text{K}$ , а температура холодильника  $T = 277\text{K}$  ( $4^\circ\text{C}$ ). Согласно (2.6),

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \rightarrow \int \frac{\delta Q}{T_1} + \int \frac{\delta Q}{T_2} = 0.$$

Используя соотношения (1.9) и (1.24) и подставляя их в (1.15), получаем следующее выражение:

$$\delta Q = C_V dT + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV.$$

Из тождества (2.18) находим  $(\partial p / \partial T)_V$  и с учётом (1.1) и (1.2) окончательно получаем:

$$\delta Q = C_V dT + \frac{T\alpha}{\beta} dV,$$

где

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

Для изотермического процесса  $3 \rightarrow 4$  при  $4^\circ \text{C}$ , когда  $\alpha = 0$ , получаем:

$$\int_3^4 \frac{\delta Q}{T_2} = 0.$$

Но  $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T_1} = \frac{Q_1}{283\text{K}} \neq 0$ , что противоречит второму закону. Следовательно,

температура  $4^\circ \text{C}$  недостижима для воды при охлаждении её с помощью адиабатического расширения.

**Пример 2.14.** Найти зависимость поверхностного натяжения  $\sigma$  от температуры, исходя из рассмотрения бесконечно малого цикла Карно между температурами  $T$  и  $T - dT$ , совершаемого плёнкой жидкости.

**Решение.** Будем осуществлять цикл Карно с жидкой плёнкой в проволочной рамке. Изобразим этот цикл в координатной плоскости  $S, \sigma$ , где  $S$  – площадь поверхности плёнки,  $\sigma$  – поверхностное натяжение (рис. 2.6). В исходном состоянии 1 поверхность плёнки равна  $S_1$ , натяжение –  $\sigma_1$ .

Растянем плёнку изотермически до состояния 2. Поверхностное натяжение при этом не изменится, но, как известно, увеличение поверхности плёнки связано с её охлаждением. Поэтому, для того чтобы процесс шёл изотермически, на участке  $1 \rightarrow 2$  плёнке сообщается теплота  $Q_1$  при температуре  $T$ . Далее растянем плёнку до состояния 3, при этом её температура понизится на  $dT$ , а поверхностное натяжение увеличится на  $d\sigma$ . Затем дадим плёнке возможность сначала изотермически сжаться до состояния 4 (при этом придётся отнять у неё количество теплоты  $Q_2$ ), а потом ещё адиабатически сжаться до состояния 1.

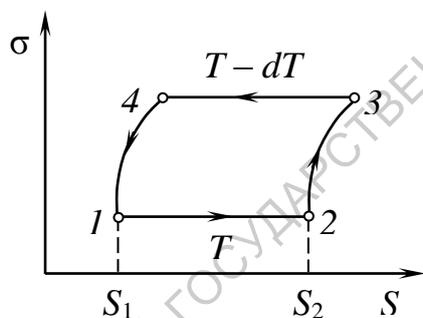


Рис. 2.6

Работа  $A$ , совершённая плёнкой за цикл, равна  $Q_1 - Q_2$ . В координатах  $S, \sigma$  эта работа равна площади цикла и в связи с тем, что она совершалась над системой (это эквивалентно обходу цикла против часовой стрелки), отрицательна. По определению КПД (2.8)

$$A = Q_1 - Q_2 = -(S_2 - S_1)d\sigma, \quad \eta = \frac{A}{Q_1} = -\frac{(S_2 - S_1)d\sigma}{Q_1},$$

а так как плёнка совершила цикл Карно, то, согласно (2.9),

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

Приравнивая последние два выражения, получаем:

$$-\frac{(S_2 - S_1)d\sigma}{Q_1} = \frac{dT}{T},$$

откуда

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_S = -\frac{Q_1}{S_2 - S_1} \frac{1}{T}.$$

Но  $Q_1 / (S_2 - S_1) = r$  – скрытая теплота образования единицы поверхности плёнки, поэтому

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_S = -\frac{r}{T},$$

т. е. поверхностное натяжение с повышением температуры уменьшается, и скорость этого уменьшения обратно пропорциональна абсолютной температуре.

**Пример 2.15.** Рассмотрев бесконечно малый цикл Карно и воспользовавшись теоремой Карно, докажите, что для однородной изотропной системы между термическим и калорическим уравнениями состояния существует следующая зависимость:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T = T \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x - X,$$

где  $x$  – обобщённая координата;  $X$  – соответствующая обобщённая сила.

**Решение.** Рассмотрим на диаграмме  $x, X$  бесконечно малый цикл Карно, состоящий из двух бесконечно близких изотерм  $1 \rightarrow 2, 3 \rightarrow 4$  и адиабат  $2 \rightarrow 3, 4 \rightarrow 1$  (рис. 2.7). Количество теплоты  $Q_1$ , полученной системой на изотерме  $1 \rightarrow 2$ , равно  $A_1 + \Delta U$ , где  $A_1 = X\Delta x$  – работа, совершённая системой на изотерме  $1 \rightarrow 2$ ,  $\Delta U = (\partial U / \partial x)_T \Delta x$  – изменение внутренней энергии для данного процесса.

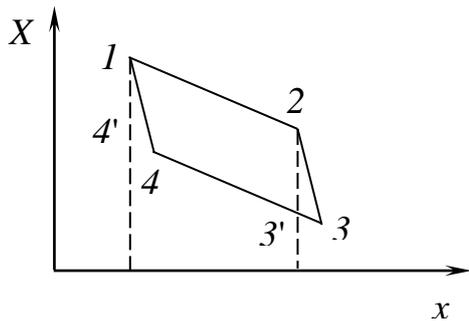


Рис. 2.7

Работа цикла изображается площадью фигуры  $1234$ . С точностью до величин высшего порядка малости при вычислении этой площади фигуру  $1234$  можно заменить параллелограммом. Его площадь, очевидно, равна площади параллелограмма  $123'4'$ , т. е.  $A = \Delta X \Delta x = (\partial X / \partial T)_x \Delta T \Delta x$ , где  $\Delta T = T_1 - T_2$ . По теореме Карно (2.9)

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{\Delta T}{T_1}.$$

Подставляя сюда выражение для

$$Q_1 = \left[ X + \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_T \right] \Delta x \quad \text{и} \quad A = \Delta X \Delta x = \left( \frac{\partial X}{\partial T} \right)_x \Delta T \Delta x,$$

получим:

$$\left( \frac{\partial X}{\partial T} \right)_x = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_T + X \right]$$

или

$$\left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_T = T \left( \frac{\partial X}{\partial T} \right)_x - X.$$

### Задачи для самостоятельного решения

**2.1.** Идеальный газ адиабатически расширяется из объёма  $V_1$  в вакуум. Вычислить возрастание энтропии, если в конечном состоянии газ имеет объём  $V_2$ , и показать, что процесс расширения является необратимым.

**2.2.** Вычислить изменение внутренней энергии и энтропии моля идеального газа при расширении по политропе  $pV^m = \text{const}$  от объёма  $V_1$  до объёма  $V_2$ . Рассмотреть частные случаи изотермического и адиабатического процессов.

**2.3.** Рассмотреть возрастание энтропии идеального газа при нагревании от  $T_1$  до  $T_2$ : а) при постоянном давлении, б) при постоянном объёме. Доказать, что в первом случае возрастание энтропии в  $\gamma$  раз больше, чем во втором, где  $\gamma = C_p/C_v$ .

**2.4.** Вычислить изменение внутренней энергии и энтропии одного моля идеального одноатомного газа и количество поглощённого тепла при расширении по политропе  $pV^3 = \text{const}$  от объёма  $V_1 = 1$  л и давления  $p_1 = 20$  атм до объёма  $V_2 = 3$  л. Температура во время процесса такова, что для молярной теплоёмкости можно принять  $C_v = 3R/2$ .

**2.5.** Пусть газ подчиняется уравнению состояния Ван-дер-Ваальса  $(p + a/V^2)(V - b) = RT$ , а его молярная теплоёмкость  $C_v$  постоянна и не зависит от температуры. Показать, что внутренняя энергия (на 1 моль) такого газа определяется выражением  $U = C_v T - (a/V) + U_0$ , и найти уравнение его адиабаты в переменных  $V, T$  и  $p, V$ . Кроме того, найти изменение температуры этого газа при его адиабатическом расширении в вакуум.

**2.6.** Доказать, что для вещества, внутренняя энергия которого зависит от объёма, теплоёмкость при постоянном объёме зависит только от температуры.

**2.7.** Определить энтропию поля излучения абсолютно чёрного тела, используя следующие соотношения между плотностью энергии  $\tilde{u}$ , давлением  $p$  и абсолютной температурой  $T$ :

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

Записать уравнение адиабаты в переменных  $T$ ,  $V$  и  $p$ ,  $V$ .

**2.8.** Два баллона с объёмами  $V = 1$  л каждый соединены трубкой с краном. В одном из них находится водород при давлении 1 атм и температуре  $t_1 = 20^\circ\text{C}$ , в другом – гелий при давлении 3 атм и температуре  $t_2 = 100^\circ\text{C}$ . Найти изменение энтропии системы  $\Delta S$  после открытия крана и достижения равновесного состояния. Стенки баллона и трубки обеспечивают полную теплоизоляцию газов от окружающей среды.

**2.9.** Найти изменение энтропии  $\Delta S$  30 г льда при превращении его в пар, если начальная температура льда  $-40^\circ\text{C}$ , а температура пара  $100^\circ\text{C}$ . Теплоёмкости воды и льда считать постоянными, а все процессы – происходящими при постоянном атмосферном давлении. Удельная теплоёмкость льда равна 0.5 кал/г·град.

**2.10.** Определите энтропию тела, для которого справедливы следующие соотношения:

$$V = V_0 [1 + \alpha(T - T_0)],$$

$$(\partial V / \partial p)_T = 0, \quad C_V = \text{const}, \quad (V_0, \alpha, T_0 - \text{постоянные}).$$

**2.11.** Найдите уравнение адиабаты газа, уравнение состояния которого имеет вид

$$p = p_0 [1 + \alpha T - \beta V],$$

$$C_V = \text{const}, \quad (p_0, \alpha, \beta - \text{постоянные}).$$

**2.12.** Используя, что  $dS$  и  $dH$  – полные дифференциалы, доказать соотношение

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

**2.13.** Докажите следующие соотношения:

$$\text{а) } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T};$$

$$\text{б) } C_p - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha^2 V T}{\beta},$$

где  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ ,  $\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ .

**2.14.** Плотность энергии  $\tilde{u}$  газа является функцией только температуры  $T$ , а уравнение состояния газа имеет вид  $p = (1/3)\tilde{u}(T)$ . Определите функциональную зависимость  $\tilde{u}(T)$ .

**2.15.** Определите, как при постоянной температуре зависит внутренняя энергия газа от его объёма, если состояние газа описывается:

а) уравнением Берглю

$$(p + a/(TV^2))(V - b) = RT,$$

б) уравнением Клаузиуса

$$[p + a/(T(V + c)^2)](V - b) = RT,$$

в) уравнением Дитеричи-I

$$p(V - b) = RT \exp(-a/RTV).$$

**2.16.** Вычислить разность молярных теплоёмкостей  $C_p - C_v$  газа, состояние которого описывается уравнением Берглю, оставляя лишь линейные члены по отношению к  $a$  и  $b$ .

**2.17.** Показать, что для парамагнетиков, подчиняющихся закону Кюри  $\kappa = c/T$  ( $\kappa$  – парамагнитная восприимчивость,  $c$  – константа Кюри), внутренняя энергия не зависит от намагничивания  $M$  (или напряжённости магнитного поля  $H$ ).

**2.18.** Получить выражение для плотности внутренней энергии  $U = U(T, E)$  диэлектрика, считая, что его электрическая поляризация  $P$  зависит от абсолютной температуры и напряжённости электрического поля; изменением удельного объёма пренебречь.

**2.19.** Вычислить  $C_E - C_D$  – разность теплоёмкостей диэлектрика при постоянной напряжённости электрического поля  $E$  (теплоёмкость диэлектрика, помещённого в конденсатор при включении его в цепь элемента с постоянной ЭДС) и при постоянной индукции  $D$  (теплоёмкость при разомкнутом конденсаторе, когда заряд на обкладках постоянен).

**2.20.** Вывести принцип Каратеодори из принципа Томсона.

**2.21.** Показать, что для любого вещества адиабата может пересекать изотерму не более чем в одной точке.

**2.22.** В качестве основных переменных, характеризующих состояние тела, можно принять его температуру и энтропию. Изобразить графически цикл Карно на диаграмме, откладывая по оси абсцисс энтропию, а по оси ординат – температуру. Вычислить с помощью этого графика КПД цикла.

**2.23.** Каким путём теоретически эффективнее повысить КПД машины Карно: увеличивая температуру нагревателя  $T_1$  на  $\Delta T$  при фиксированном значении температуры холодильника  $T_2$  или понижая температуру холодильника  $T_2$  на такую же величину  $\Delta T$  при фиксированном значении температуры нагревателя  $T_1$  ?

**2.24.** Тепловая машина Карно, имеющая КПД  $\eta = 40\%$ , начинает использоваться при тех же тепловых резервуарах как холодильная машина. Сколько тепла  $Q_2$  эта машина может перевести от холодильника к нагревателю за один цикл, если к ней за каждый цикл подводится работа  $A = 10$  кДж ?

**2.25.** Доказать приводимые выражения для КПД следующих трёх циклов (рабочим веществом является идеальный газ):

а) цикл Отто (рис. 2.8, а) –

$$\eta = 1 - \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1};$$

б) цикл Джоуля (рис. 2.8, б) –

$$\eta = 1 - \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{1-\frac{1}{\gamma}};$$

в) цикл Дизеля (рис. 2.8, в) –

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{(V_3/V_1)^\gamma - (V_2/V_1)^\gamma}{V_3/V_1 - V_2/V_1}.$$

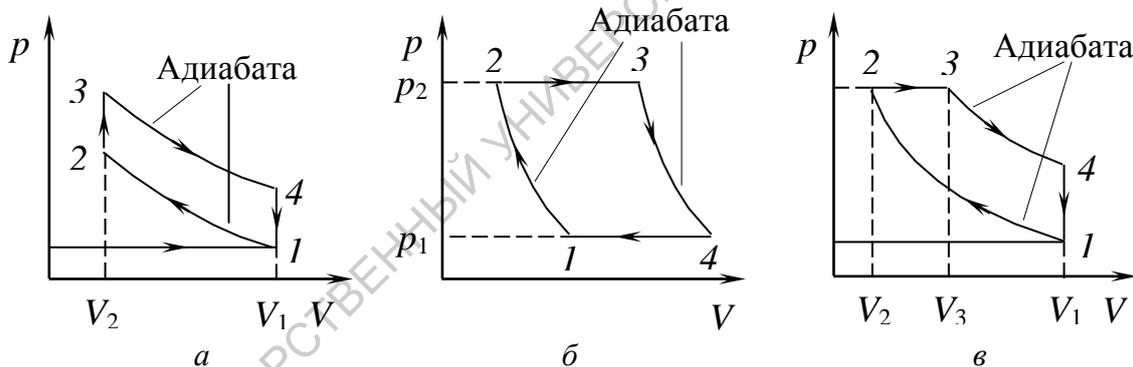


Рис. 2.8

**2.26.** Цикл состоит из двух изохор и двух изобар. Показать, что для любого вещества с постоянными теплоёмкостями  $C_p$  и  $C_V$  температуры в точках 1, 2, 3, 4 связаны соотношением  $T_1 T_3 = T_2 T_4$ .

**2.27.** Цикл состоит из изобары  $1 \rightarrow 2$ , изохоры  $2 \rightarrow 3$  и адиабаты  $3 \rightarrow 1$ . Показать, что для любого вещества с постоянными теплоёмкостями  $C_p$  и  $C_V$  температуры в точках 1, 2, 3 связаны соотношением  $T_2/T_3 = (T_2/T_1)^\gamma$ , где  $\gamma = C_p/C_V$ .

**2.28.** Тепловые машины с произвольным веществом в качестве рабочего тела совершают обратимые термодинамические циклы, представленные на рис 2.9 и 2.10. Выразить КПД этих циклов через максимальную  $T_1$  и минимальную  $T_2$  температуры газа.

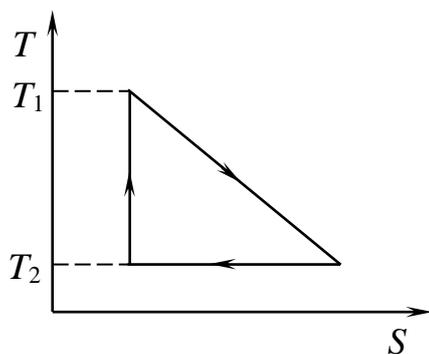


Рис. 2.9

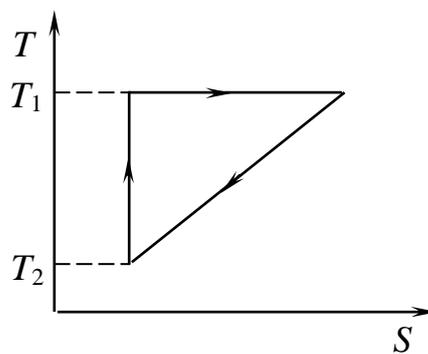


Рис. 2.10

**2.29.** Пользуясь методом циклов, показать, что пересечение двух квазистатических адиабат запрещено вторым законом термодинамики.

**2.30.** Произвольная термодинамическая система квазистатически переходит из равновесного состояния 1 в равновесное состояние 2 двумя способами. В первом способе система адиабатически охлаждается до температуры  $T_0$ , затем изотермически получает тепло и, наконец, переходит адиабатически в состояние 2. Во втором способе переход осуществляется по произвольному пути, однако так, что на каждом участке этого пути система получает тепло, а её температура остается выше  $T_0$ . Показать, что в первом способе для перевода системы из состояния 1 в состояние 2 требуется меньшая затрата тепла, чем во втором.

**2.31.** Один моль идеального газа с начальным давлением  $p_1$  и объёмом  $V_1$  свободно адиабатически (без совершения работы) расширяется до объёма  $V_2$ . Затем газ квазистатически сжимают до объёма  $V_1$  при постоянном давлении  $p_2$  и, наконец, квазистатически нагревают при постоянном объёме  $V_1$  до тех пор, пока давление его не станет равным  $p_1$ . Докажите на примере этого цикла справедливость соотношения Майера.

**2.32.** Найти зависимость давления насыщенного пара от температуры, исходя из рассмотрения бесконечно малого цикла Карно между температурами  $T$  и  $T - dT$ , совершённого системой, состоящей из жидкости и её насыщенного пара.

**2.33.** В обратимом гальваническом элементе происходит следующий бесконечно малый цикл Карно:  $1 \rightarrow 2$  – изотермический процесс разрядки, при котором ЭДС  $E$  остаётся постоянной;  $2 \rightarrow 3$  – адиабатический процесс

разрядки, при котором температура уменьшается на  $dT$ ;  $3 \rightarrow 4$  – изотермическая зарядка от постороннего источника;  $4 \rightarrow 1$  – адиабатическая зарядка (на рис. 2.11 цикл Карно изображён в диаграмме  $E - \text{ЭДС}$ ,  $e$  – заряд, проходимый по цепи).

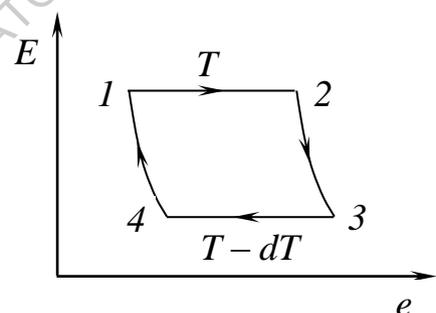


Рис. 2.11

Пользуясь выражением КПД обратимого цикла Карно, найти зависимость электродвижущей силы от температуры.

**2.34.** Приведём экспериментальные данные, полученные при изучении зависимостей теплоёмкостей воды  $C_p$  (кал/(г·град)) от температуры  $T$ :

$T, ^\circ\text{C}$	$C_p$	$T, ^\circ\text{C}$	$C_p$	$T, ^\circ\text{C}$	$C_p$
0	1.00782	35	0.99818	70	1.00091
4	1.00392	40	0.99828	75	1.00167
10	1.00153	45	0.99849	80	1.00253
15	1.00000	50	0.99878	85	1.00351
20	0.99907	55	0.99919	90	1.00461
25	0.99852	60	0.99967	95	1.00586
30	0.99826	65	1.00024	100	1.00711

Определите коэффициенты  $A, B, C, D$  аналитического представления зависимости теплоёмкости от температуры в виде разложения

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3$$

и рассчитайте изменение энтропии 18 г льда при нагревании его от 15 до 75° С.

**2.35.** Определите изменение энтропии 1 моля льда при нагревании его от 0 до 273.15 К по следующим экспериментальным данным:

$T, \text{K}$	$C_p$	$T, \text{K}$	$C_p$	$T, \text{K}$	$C_p$
10	0.03	100	3.84	260	9.21
30	1.05	200	6.66	273.15	12.00

**2.36.** Доказать, что для простой системы справедливо соотношение

$$C_X - C_x = -T \left( \frac{\partial X}{\partial T} \right)_x^2 \bigg/ \left( \frac{\partial X}{\partial x} \right)_T.$$

**2.37.** Показать, что для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, теплоёмкость зависит только от температуры.

**2.38.** Найти выражение для энтропии идеального газа, если  $U = (3/2)RT$ .

**2.39.** Найти изменение энтропии тела при расширении его при постоянном давлении.

**2.40.** Пусть в ограниченном интервале температур для некоторого вещества  $\Delta S = \alpha \Delta T$ . Как в этом случае зависит от температуры теплоёмкость  $C$  в том же интервале?

2.41. Определить энтропию кристаллического тела  $S$ , теплоёмкость которого вблизи абсолютного нуля изменяется по закону  $C = aT^3$  ( $a = \text{const}$ ).

2.42. Сосуд разделён на две равные части перегородкой с закрытой пробкой отверстием. В одной из половин содержится 1 моль идеального газа, а в другой – вакуум. Пробку удаляют и газ распространяется на весь объём. Считая процесс адиабатическим, определить изменение внутренней энергии  $\Delta U$  и приращение энтропии газа  $\Delta S$ .

2.43. Известно, что для простой системы термическое и калорическое уравнения имеет вид  $pV = f(T)$  и  $U = U(T)$ . Найти явный вид функции  $f(T)$ .

2.44. Показать, что для адиабатического изменения абсолютной температуры  $T$  магнетика, подчиняющегося закону Кюри  $M = \frac{kH}{T}$ , справедливо соотношение  $dT = \frac{kH}{C_H T} dH$ , где  $C_H$  теплоёмкость на единицу объёма при постоянном  $H$ .

### Контрольные вопросы

1. В чём выражается недостаточность ограничений первого закона термодинамики?

2. Привести различные словесные формулировки второго закона термодинамики.

3. Дать определения и привести примеры обратимых и необратимых процессов.

4. Показать, исходя из невозможности некомпенсированного перехода теплоты в работу, что процессы трения и адиабатического расширения газа в пустоту необратимы.

5. Каков физический и статистический смысл энтропии? Какими свойствами обладает энтропия?

6. В каком состоянии величина энтропии больше? У сильно сжатой или растянутой пружины? У пяти или у двух молей газа?

7. Найти ошибку в следующем рассуждении: для реакции  $2H_2 + O_2 = 2H_2O$  из таблиц физико-химических величин при  $25^\circ\text{C}$  находим, что  $\Delta S < 0$ . Однако по второму закону термодинамики энтропия должна увеличиваться в каждом процессе. Следовательно, эта реакция невозможна.

8. Доказать, что энтропия возрастает в результате теплообмена при конечной разности температур.

9. Можно ли поставить знак равенства между адиабатическими и изоэнтропными процессами?

**10.** Доказать, что изохора в системе координат  $T, S$  идёт круче изобары, проведённой из той же точки. Для какого газа изохора круче: для двухатомного или многоатомного?

**11.** Получить все возможные формулы для вычисления энтропии любой простой системы (в переменных  $T, V; T, p; p, V$ ).

**12.** Получить все возможные формулы для вычисления энтропии идеального газа.

**13.** Записать объединённое уравнение термодинамики. Получить с его помощью связь термического и калорического уравнений состояния

для любой простой системы: 
$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T + X = -T\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x.$$

**14.** Какова основная идея метода циклов? Записать первый и второй законы термодинамики для циклического процесса.

**15.** Что представляет собой цикл Карно? Чему равен КПД цикла Карно?

## ГЛАВА III

### МЕТОД ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

#### 3.1. Идея метода. Построение характеристических функций

Метод характеристических функций, часто называемый также методом термодинамических потенциалов, был развит Дж. Гиббсом в 1872 – 1876 гг. В основе этого метода лежит основное уравнение термодинамики для квазистатических процессов (2.5):

$$TdS = dU + \sum X_i dx_i . \quad (3.1)$$

Это основное уравнение позволяет так выбрать соответствующие функции состояния, называемые термодинамическими потенциалами, чтобы частные производные от выбранной характеристической функции позволили получить уравнения, дающие целый ряд свойств той или иной системы.

Для простых систем уравнение (3.1) имеет вид

$$TdS = dU + Xdx$$

или, если  $X = p$ ,  $x = V$ ,

$$TdS = dU + pdV. \quad (3.2)$$

Как видно, в это уравнение входят пять функций состояния:  $T$ ,  $S$ ,  $p$ ,  $V$ ,  $U$ . Выбрав в качестве независимых переменных две из перечисленных величин, мы должны будем получить информацию о трёх неизвестных функциях. В качестве дополнительных уравнений, дающих эту информацию, можно использовать термическое и калорическое уравнения состояния:

$$p = p(V, T), \quad U = U(V, T)$$

(из этой записи видно, что в качестве переменных выбраны  $V$  и  $T$ ).

Следовательно, к выражению (3.2) нужно добавить ещё два уравнения для определения трёх неизвестных функций. Получается, что переменные  $(V, T)$  усложняют описание поведения термодинамической системы.

Совершенно другую ситуацию имеем при ином выборе переменных –  $S$  и  $V$ . В этом случае для определения трёх неизвестных величин, выступающих в роли функций от  $S$  и  $V$ , дополнительно нужно брать лишь одно уравнение для внутренней энергии:

$$U = U(S, V). \quad (3.3)$$

Тогда соотношение (3.3) совместно с уравнением (3.2) даёт возможность определить температуру и давление как частные производные от внутренней энергии:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad -p = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (3.4)$$

Вторые частные производные от  $U$  дадут теплоёмкость и один из термических коэффициентов

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V}, \quad C_V = \frac{(\partial U / \partial S)_V}{(\partial^2 U / \partial S^2)_V}; \quad (3.5)$$

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = \frac{\varepsilon_S}{V}, \quad \varepsilon_S = V \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S. \quad (3.6)$$

Кроме того, используя условия равенства смешанных вторых частных производных для полного дифференциала  $\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$ , можно получить следующее соотношение, называемое одним из соотношений Максвелла:

$$\boxed{\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V.} \quad (3.7)$$

Таким образом, производные от  $U(S, V)$  по характеристическим переменным выражают все основные термические и калорические свойства системы, т.е.  $U(S, V)$  является характеристической функцией. **Итак, характеристической функцией называется любая функция состояния систем, частные производные которой по соответственно выбранным независимым переменным, называемым также характеристическими, дают в простом и явном виде основные термодинамические свойства системы (как калорические, так и термические).**

В роли характеристических функций могут выступать и другие величины, входящие в уравнение (3.2). Если за независимые переменные принять температуру  $T$  и объём  $V$ , то с помощью преобразований Лежандра, применённых к уравнению (3.2), можно получить следующее выражение:

$$\boxed{d(U - TS) = -SdT - pdV,} \quad (3.8)$$

где  $U - TS = F$  – свободная энергия Гельмгольца. Покажем, что  $F = F(T, V)$  является характеристической функцией.

Первые производные от свободной энергии  $F$  дадут

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (3.9)$$

Последнее из выражений в (3.9) непосредственно даёт термическое уравнение состояния.

Вторые производные от функции  $F$  определяют калорическое свойство – теплоёмкость и один из термических коэффициентов:

$$C_V = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V; \quad (3.10)$$

$$\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \left[ V \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T \right]^{-1}. \quad (3.11)$$

Равенство вторых смешанных частных производных позволит получить ещё одно уравнение Максвелла:  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$

$$\boxed{\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V} \quad (3.12)$$

Это уравнение устанавливает связь между изменением энтропии при изотермическом расширении и изменении давления при изохорическом нагревании.

Новый набор переменных –  $T$  и  $p$  – даст новую характеристическую функцию: термодинамический потенциал Гиббса  $G$ .

Преобразования Лежандра, применённые к (3.8), приведут к следующему выражению для  $G$ :

$$d(F + pV) = d(U - TS + pV) = dG;$$

$$\boxed{dG = -SdT + Vdp.} \quad (3.13)$$

Первые производные от  $G$  по переменным  $T$  и  $p$  позволят вычислить энтропию и объём:

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T; \quad (3.14)$$

вторые производные – теплоёмкость, термический коэффициент и уравнение Максвелла:

$$C_p = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p, \quad \beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T; \quad (3.15)$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.} \quad (3.16)$$

Если независимыми переменными системы являются величины  $S$  и  $p$ , то вводится характеристическая функция  $H$ , называемая энтальпией. Для неё можно записать уравнение

$$\boxed{d(U + pV) = dH = TdS + Vdp,} \quad (3.17)$$

которое даст возможность записать следующие свойства системы:

$$T = (\partial H / \partial S)_p, \quad V = (\partial H / \partial p)_s, \quad (3.18)$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p}, \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \left[\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p\right]^{-1}, \quad (3.19)$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s = -\frac{V}{\beta_s}, \quad \beta_s = -V \left[\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_s\right]^{-1}, \quad (3.20)$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p.} \quad (3.21)$$

Уравнение (3.20) представляет собой уравнение адиабаты, а уравнение (3.21) – очередное уравнение Максвелла.

Возвращаясь к записи (3.2), можно отметить, что она даёт нам возможность ввести ещё две характеристические функции –  $S$  и  $V$ . Энтропия, взятая в качестве характеристической функции, определит следующие свойства системы:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V; \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U; \quad (3.22)$$

$$-\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V; \quad (3.23)$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{p}{T}\right)_U = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U; \quad (3.24)$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{p}{T}\right). \quad (3.25)$$

Поскольку объём в качестве характеристической функции фигурирует чрезвычайно редко, то аналогичные соотношения для  $V$  приводить не будем (их легко получить самостоятельно).

### 3.2. Основные свойства характеристических функций

Различные термодинамические потенциалы (характеристические функции) связаны друг с другом соотношениями Гиббса – Гельмгольца.

Используя определение свободной энергии и первое из выражений в (3.9), получим:

$$U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V. \quad (3.26)$$

Определение термодинамического потенциала Гиббса  $G$  и первое из выражений в (3.14) дадут возможность записать следующую связь:

$$H = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p. \quad (3.27)$$

Если на систему действуют кроме механических сил и немеханические (электрические, магнитные и т.д.), то уравнение (3.2) для сложной системы примет вид

$$TdS = dU + pdV + \delta A_{\text{немех}}. \quad (3.28)$$

С помощью преобразований Лежандра уравнение (3.28) соответственно преобразуется к следующему виду:

$$dF = -SdT - pdV - \delta A_{\text{немех}}; \quad (3.29)$$

$$dG = -SdT + Vdp - \delta A_{\text{немех}}; \quad (3.30)$$

$$dH = TdS + Vdp - \delta A_{\text{немех}}. \quad (3.31)$$

Уравнения (3.29) – (3.31) для сложных систем отличаются от уравнений (3.8), (3.13) и (3.17) для простых систем только выражением для работы

$$\delta A_{\text{немех}} = \sum_{i=2}^n X_i dx_i.$$

Всё сказанное в этой главе относилось к системам, взаимодействие которых с окружающей средой ограничивалось обменом энергией (закрытые системы или системы с постоянным числом частиц). Однако в термодинамике изучаются и системы, в которых число частиц при квазистатических процессах меняется – система с переменным числом

частиц. Состояние такой системы характеризуется параметрами  $T, x_1, x_2, \dots, x_n$  и числом частиц данного сорта  $N_1, N_2, \dots, N_k$ .

Внутренняя энергия системы с переменным числом частиц изменяется не только за счёт сообщения теплоты и совершения работы системой, но и за счёт изменения числа частиц в системе, поэтому первый закон термодинамики примет вид

$$dU = \delta Q - \delta A + \sum \mu_k dN_k, \quad (3.32)$$

где  $dN_k = d_e N_k + d_i N_k$  – изменение числа частиц сорта  $k$ , обусловленное в общем случае обменом с окружающей средой  $d_e N_k$  и химическими реакциями  $d_i N_k$  (по закону сохранения массы  $\sum m_k dN_k = 0$ ,  $m_k$  – масса  $k$  частиц).

При квазистатических процессах в отсутствие немеханической работы

$$\delta Q = TdS, \quad \delta A = pdV,$$

поэтому основное уравнение термодинамики для простых систем с переменным числом частиц при квазистатических процессах в таких системах принимает вид

$$TdS = dU + pdV - \sum \mu_k dN_k. \quad (3.33)$$

Величина

$$\mu_k \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{S, N_j \neq N_k} \quad (3.34)$$

называется химическим потенциалом  $k$ -го сорта частиц.

С помощью основного уравнения (3.33) легко получить дифференциалы для всех термодинамических потенциалов (характеристических функций) в случае систем с переменным числом частиц. Вместо уравнений (3.2), (3.8), (3.13), (3.17) соответственно получим для дифференциала внутренней энергии –

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_k dN_k, \quad (3.35)$$

свободной энергии –

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV + \sum \mu_k dN_k, \quad (3.36)$$

термодинамического потенциала –

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_k dN_k, \quad (3.37)$$

энтальпии –

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_k dN_k. \quad (3.38)$$

Как видно из выражений (3.34) – (3.38), химический потенциал можно получить дифференцированием любой характеристической функции по числу частиц:

$$\mu_k = \left( \frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial F}{\partial N_k} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial G}{\partial N_k} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial H}{\partial N_k} \right)_{S,p}. \quad (3.39)$$

В качестве фиксированных переменных в каждом случае берутся соответствующие характеристические переменные.

Как уже отмечалось, все характеристические функции являются аддитивными, т. е.

$$U = Nf_1(S/N, V/N), \quad F = Nf_2(T, V/N), \quad (3.40a)$$

$$G = Nf_3(T, p), \quad H = Nf_4(S/N, p). \quad (3.40б)$$

Записанная система (3.40a – 3.40б) даёт возможность записать химический потенциал как удельный термодинамический потенциал:

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} = f_3(T, p); \quad G = N\mu. \quad (3.41)$$

Таким образом, химический потенциал является функцией  $T, p$  и не зависит от числа частиц  $N$ .

**Пример 3.1.** С помощью объединённого уравнения первого и второго законов термодинамики построить уравнение для характеристической функции  $F$  (преобразование Лежандра).

**Решение.** Из объединённого уравнения термодинамики для простой системы (3.2) имеем уравнение для внутренней энергии:

$$dU = TdS - pdV.$$

Как было показано выше, внутренняя энергия является функцией от независимых переменных  $S$  и  $V$ . Чтобы перейти к переменным  $T$  и  $V$ , т. е. от  $S$  перейти к  $T$ , необходимо использовать преобразование Лежандра: от обеих частей уравнения отнять  $d(TS)$  (дифференциал произведения тех переменных, между которыми совершается переход):

$$dU - d(TS) = TdS - pdV - d(TS),$$

или

$$d(U - TS) = TdS - pdV - TdS - SdT.$$

Под знаком дифференциала слева получили новую функцию состояния  $U - TS$ , называемую  $F$  – свободная энергия Гельмгольца.  $F$  называется характеристической функцией от независимых переменных  $T$  и  $V$ :

$$dF = -SdT - pdV.$$

**Пример 3.2.** Выяснить физический смысл изменения свободной энергии и других характеристических функций.

**Решение.** Из уравнения (3.29) при изотермическом процессе имеем

$$(dF)_T = -pdV - \delta A_{\text{немех}} = -\delta A_{\text{полн}},$$

т. е. полная работа в изотермическом процессе совершается за счёт убыли свободной энергии.

Аналогично из уравнения (3.28) следует:

$$(dU)_S = -\delta A_{\text{полн}}.$$

Из уравнения (3.30) можно записать:

$$(dZ)_{T,p} = -\delta A_{\text{немех}},$$

т. е. немеханическая работа при изобарно-изотермическом процессе совершается за счёт убыли термодинамического потенциала Гиббса.

Уравнение (3.31) даёт нам следующее выражение:

$$(dH)_{S,p} = -\delta A_{\text{немех}},$$

т. е. физический смысл изменения энтальпии также может быть связан с работой (немеханической) при соответствующих условиях (изобарно-адиабатический процесс).

**Пример 3.3.** Получить уравнение Гиббса – Гельмгольца в форме, связывающей  $\Delta U$  и  $\Delta F$  или  $Q_V$  и  $A$ .

**Решение.** Заменяя в определении свободной энергии  $F = U - TS$  величину  $(-S)$  на производную  $(\partial F/\partial T)_V$ , получим уравнение Гиббса – Гельмгольца в виде

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

Запишем это уравнение для двух различных состояний при условии, что переход из первого во второе состояние осуществляется путём обратимого изотермического процесса. Тогда получаем следующие выражения:

$$\begin{aligned} & \begin{cases} U_1 = F_1 - T \left( \frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_V \\ U_2 = F_2 - T \left( \frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_V \end{cases} \\ \hline & -\Delta U = -\Delta F - T \left( \frac{\partial(-\Delta F)}{\partial T} \right)_V. \end{aligned}$$

По первому закону термодинамики убыль внутренней энергии равна выделенному теплу при изохорическом процессе.

Согласно примеру 3.2, убыль свободной энергии равна работе  $-(\Delta F)_T = A$ . Следовательно, можно записать уравнение Гиббса – Гельмгольца в виде

$$-Q_V = \bar{Q} = A - T \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V.$$

**Пример 3.4.** Найти термодинамический потенциал Гиббса  $G$  для одного моля идеального газа, используя зависимость  $U(T)$  и  $S(T,V)$  и считая  $C_V$  постоянной.

**Решение.** Согласно формуле, определяющей термодинамический потенциал Гиббса, запишем

$$G = U - TS + pV. \quad (3.42)$$

Для одного моля идеального газа

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S_0, \quad (3.43)$$

$$pV = RT.$$

Подставим (3.43) в (3.42). Тогда

$$G = C_V T + U_0 - T(C_V \ln T + R \ln V + S_0) + RT = C_V T(1 - \ln T) + RT(1 - \ln V) - S_0 T + U_0.$$

**Пример 3.5.** Выразить внутреннюю энергию 1 моля идеального газа в виде функции характеристических параметров, считая  $C_V$ , не зависящей от температуры.

**Решение.** Для идеального газа внутренняя энергия запишется аналогично первому выражению из (3.43) предыдущей задачи. Согласно (3.2)  $U$  является характеристической функцией от переменных  $S$  и  $V$ . Поэтому температуру  $T$  нужно записать как функцию  $S$  и  $V$  и подставить в (3.43). Это можно сделать, используя известную формулу для энтропии идеального газа:

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S_0.$$

Отсюда получаем:

$$\ln T = (S - S_0)/C_V - (R/C_V) \ln V, \quad R/C_V = \gamma - 1, \quad \gamma = C_p/C_V.$$

Тогда  $T = V^{1-\gamma} e^{\frac{S-S_0}{C_V}}$ , а внутренняя энергия  $U = C_V V^{1-\gamma} e^{\frac{S-S_0}{C_V}} + U_0$ .

**Пример 3.6.** Найти термическое и калорическое уравнения состояния, если известна характеристическая функция  $F(T,V)$ .

**Решение.**  $F = C_V T(1 - \ln T) - RT \ln V - S_0 T + U_0$ . Термическое уравнение состояния можно найти из соотношения  $(\partial F/\partial V)_T = -p$ .

Найдём  $(\partial F/\partial V)_T = -RT/V$ , тогда  $-p = -RT/V$ ,  $pV = RT$ . Получили термическое уравнение состояния идеального газа. Калорическое уравнение состояния можно отыскать с помощью (3.9):  $S = -(\partial F/\partial T)_V$ . В данном случае

$$(\partial F/\partial T)_V = C_V (1 - \ln T) - C_V T(1/T) - R \ln V - S_0 = -C_V \ln T - R \ln V - S_0,$$

т.е.  $S = C_V \ln T + R \ln V + S_0$ .

Отсюда можно получить формулу для внутренней энергии:

$$U = F + TS = C_V T(1 - \ln T) - RT \ln V - S_0 T + U_0 + \\ + C_V T \ln T + RT \ln V + S_0 T = C_V T + U_0.$$

**Пример 3.7.** Определить характеристическую функцию, если независимыми переменными системы являются объём  $V$  и внутренняя энергия  $U$ .

**Решение.** Согласно (3.2),  $U$  является характеристической функцией, когда в качестве независимых переменных выбраны  $S$  и  $V$ , т.е. имеем функциональную зависимость  $U(S, V)$ . Из (3.2) имеем

$$dU = TdS - pdV.$$

После преобразования получим  $dS = (1/T)dU - (p/T)dV$ . Так как  $U$  и  $V$  стоят под знаком дифференциала в правой части последнего равенства, то энтропия является характеристической функцией от независимых переменных  $U$  и  $V$ .

**Пример 3.8.** Найти свободную энергию 1 моля газа Дитеричи-II, термодинамические параметры которого связаны уравнением

$$\left( p + \frac{a}{V^{5/3}} \right) (V - b) = RT.$$

Показать, что убыль свободной энергии при изотермических процессах равна работе изотермического расширения газа.

**Решение.** По построению  $F = U - TS$  (см. пример 3.1) можно найти, используя связь термического и калорического уравнений состояния

$$(\partial U / \partial V)_T + p = T(\partial p / \partial T)_V. \quad (3.44)$$

Из уравнения состояния газа Дитеричи -II находим следующие величины:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^{5/3}}, \quad \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V - b}.$$

Подставим их в (3.44) и получим:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{RT}{V - b} - \frac{RT}{V - b} + \frac{a}{V^{5/3}}.$$

Полный дифференциал

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \frac{a}{V^{5/3}} dV. \quad (3.45)$$

После интегрирования

$$U = C_V T - \frac{3a}{2 V^{2/3}} + U_0 .$$

Из объединённого уравнения термодинамики для простой системы

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

Подставим в эту формулу  $p$  и  $dU$  из (3.45):

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{a}{TV^{5/3}} dV + \frac{R}{V-b} dV - \frac{a}{TV^{5/3}} dV .$$

После интегрирования получим следующее выражение для энтропии:

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

Найдём свободную энергию этой системы:

$$\begin{aligned} F &= C_V T - \frac{3}{2} \frac{a}{V^{2/3}} + U_0 - C_V T \ln T - RT \ln(V-b) - S_0 T = \\ &= C_V T (1 - \ln T) - RT \ln(V-b) - S_0 T - \frac{3}{2} \frac{a}{V^{2/3}} + U_0 . \end{aligned}$$

Убыль свободной энергии при изотермических процессах примет вид

$$-\Delta F = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + \frac{3}{2} a \left( \frac{1}{V_2^{2/3}} - \frac{1}{V_1^{2/3}} \right) .$$

Работа, совершаемая газом при изотермических процессах, запишется как

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + \frac{3}{2} a \left( \frac{1}{V_2^{2/3}} - \frac{1}{V_1^{2/3}} \right) ,$$

т. е.

$$-\Delta F = A .$$

**Пример 3.9.** Найти термодинамический потенциал  $G$  и энтальпию  $H$  в переменных  $V, T$  для 1 моля газа Дитеричи-II, считая  $C_V$  постоянной. Термическое уравнение состояния имеет вид

$$\left( p + \frac{a}{V^3} \right) (V - b) = RT .$$

**Решение.**  $G = U - TS + pV$ .  $U = C_V T - \frac{3a}{2V^{2/3}} + U_0$ ,

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

(см. пример 3.8). Тогда

$$\begin{aligned} G &= C_V T - \frac{3}{2} \frac{a}{V^{2/3}} + U_0 - C_V T \ln T - RT \ln(V - b) - S_0 T + \frac{RTV}{V - b} - \frac{a}{V^{2/3}} = \\ &= (C_V - S_0)T - C_V T \ln T - RT \ln(V - b) + \frac{RTV}{V - b} - \frac{5}{2} \frac{a}{V^{2/3}} + U_0. \end{aligned}$$

Аналогично

$$H = U + pV = C_V T - \frac{5}{2} \frac{a}{V^{2/3}} + \frac{RTV}{V - b} + U_0.$$

**Пример 3.10.** Пользуясь методом характеристических функций, выразить  $(\partial H / \partial p)_T$  через  $V$ ,  $T$  и  $(\partial V / \partial T)_p$ . Найти  $(\partial C_p / \partial p)_T$ .

**Решение.** Энтальпия  $H$  является характеристической функцией от независимых переменных  $S$  и  $p$ :

$$dH = TdS + Vdp.$$

Рассмотрим  $H$  как функцию  $T$  и  $p$ . Находим  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$ , из четвертого уравнения Максвелла (3.16)

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

Тогда

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

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T}\right) = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial p}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p,$$

т. е.

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

**Пример 3.11.** Показать, что для идеального газа  $C_p \neq C_p(p)$ .

**Решение.** Из предыдущего примера  $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$ .

Для идеального газа  $V = \nu \frac{RT}{p} \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \nu \frac{R}{p}$ ,  $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p = 0$ .

Следовательно,  $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = 0$  и  $C_p \neq C_p(p)$ .

**Пример 3.12.** Получить зависимость поверхностного натяжения  $\sigma$  от температуры  $T$  для жидких плёнок методом характеристических функций.

**Решение.** Из основного объединённого уравнения термодинамики (3.29)  $dF = -\delta A - SdT$ . Элементарная работа увеличения поверхности плёнки  $\delta A = -\sigma d\Sigma - SdT$  ( $\Sigma$  – величина поверхности плёнки). Тогда  $dF = \sigma d\Sigma - SdT$ . Отсюда  $S = -(\partial F/\partial T)_\Sigma$ ,  $\sigma = (\partial F/\partial \Sigma)_T$ . Приравнявая вторые смешанные частные производные, получим:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\Sigma = -\left(\frac{\partial S}{\partial \Sigma}\right)_T = -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial Q}{\partial \Sigma}\right)_T,$$

$r = (\partial Q/\partial \Sigma)$  представляет собой скрытую теплоту образования единицы поверхности жидкой плёнки.

В результате полученное методом характеристических функций  $(\partial \sigma/\partial T)_\Sigma = -r/T$  совпадает с выражением, найденным методом циклов.

**Пример 3.13.** Найти свободную энергию равновесного излучения.

**Решение.** По закону Стефана-Больцмана для равновесного излучения плотность энергии  $\tilde{u} = \sigma T^4$  ( $\sigma$  – постоянная). Внутренняя энергия

$U = \tilde{u} V = \sigma T^4 V$ ;  $p = \sigma T^4/3$ . Свободная энергия  $F = U - TS$ . Найдём  $S$ . Из объединённого уравнения термодинамики имеем

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{Vd\tilde{u} + (p + \tilde{u})dV}{T} = 4\sigma VT^2 dT + \frac{4}{3}\sigma T^3 dV = d\left(\frac{4}{3}\sigma T^3 V\right).$$

Откуда

$$S = (4/3)\sigma T^3 V. \text{ Тогда } F = \sigma T^4 V - (4/3)\sigma T^4 V = -(1/3)\sigma T^4 V.$$

**Пример 3.14.** Магнетик помещён в магнитное поле напряжённостью  $H$  и находится под внешним давлением  $p$ . Вывести зависимость между объёмной магнитострикцией  $(\partial V/\partial H)_p$  и “пьезомагнитным” эффектом  $(\partial M/\partial p)_H$  для обратимого изотермического намагничивания. Вычислить относительное изменение объёма при магнитострикции в слабом поле, возрастающем от нуля до  $H$ , считая, что плотность намагниченности постоянна по объёму тела.

**Решение.** Основное уравнение термодинамики для магнетика, помещённого в магнитное поле, имеет вид (3.28)

$$TdS = dU + pdV - \mu_0 H dM,$$

где  $M$  – намагниченность магнетика,  $\mu_0$  – магнитная проницаемость вакуума.

Введём новую функцию состояния, аналогичную термодинамическому потенциалу, но учитывающую магнитные характеристики системы:

$$G = U + pV - \mu_0 HM - TS.$$

Дифференциал этой функции даёт возможность записать уравнение Максвелла, устанавливающее связь между искомыми эффектами:

$$dG = -SdT + Vdp - \mu_0 M dH ;$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{p,T} = -\mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{T,H} .$$

Для вычисления  $(\partial V/\partial H)_{p,T}$  учтём выражение  $M = \chi HV$ , где  $\chi$  – магнитная восприимчивость,  $V$  – объём магнетика. Тогда

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{p,T} = -\mu_0 H \left(\chi \frac{\partial V}{\partial p} + V \frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_{T,H} .$$

Введя коэффициент изотермической сжимаемости  $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$  и

интегрируя в соответствующих пределах, получим:

$$\ln\left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right) = \mu_0 \frac{H^2}{2} \left(\chi\beta - \frac{\partial \chi}{\partial p}\right) .$$

Так как  $(\Delta V/V) \ll 1$ , то  $\ln\{1+(\Delta V/V)\} \approx \Delta V/V$  и относительное изменение объёма можно представить следующим образом:

$$\frac{\Delta V}{V} \approx \mu_0 \frac{H^2}{2} \left(\chi\beta - \frac{\partial \chi}{\partial p}\right) .$$

**Пример 3.15.** Определить, какая функция является характеристической, если в качестве независимых переменных системы выбраны температура  $T$ , объём  $V$  и химический потенциал  $\mu$ .

**Решение.** Преобразуем основное уравнение термодинамики для системы с переменным числом частиц (3.33) к виду

$$d(U - TS - \sum \mu_i N_i) + pdV + SdT + \sum N_i d\mu_i = 0.$$

Обозначив  $U - TS - \sum \mu_i N_i$  через  $\Omega$ , получим

$$d\Omega = -pdV - SdT - \sum N_i d\mu_i.$$

Функция  $\Omega$  в указанных переменных является характеристической; она определяет такие свойства системы, как давление  $p$ , энтропию  $S$ , число частиц  $N$ .

**Пример 3.16.** Для идеального газа известна теплоёмкость при постоянном объёме  $C_V = Nf(T)$  ( $N$  – число молекул). Найти свободную энергию  $F$ , внутреннюю энергию  $U$ , энтропию  $S$  и химический потенциал  $\mu$ .

**Решение.** Интегрируя соотношение  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$ , получим:

$$S = \int_T \frac{C_V(T')}{T'} dT' + g_1(N, V) = N \int_T \frac{f(T')}{T'} dT' + g_1(N, V). \quad (3.46)$$

Выражение (3.9), имеющее вид  $(\partial F/\partial T)_V = -S$ , указывает на необходимость интегрирования (3.46). Таким образом, находим свободную энергию системы:

$$F = -\int_T S(T') dT' + g_2(V, T) = -N \int_T dT' \int_{T'} \frac{f(T'')}{T''} dT'' - T g_1(V, N) + g_2(V, N).$$

Интегрирование по частям даёт

$$\int_T dT \int_{T'} \frac{f(T'')}{T''} dT'' = T \int_T \frac{f(T')}{T'} dT' - \int_T f(T') dT'$$

и

$$U = F + TS = N \int_T f(T') dT' + g_2(V, N).$$

Подставляя выражение для свободной энергии в уравнение (3.9)

$$(\partial F/\partial V)_T = -NkT/V,$$

имеем  $(\partial g_1/\partial V) = Nk/V$ ,  $(\partial g_2/\partial V) = 0$  и, следовательно,  $g_1 = Nk \ln V + k\varphi_1(N)$ ,  $g_2 = \varphi_2(N)$ .

Подставляя далее выражение для  $g_1$  и  $g_2$  в соотношение для  $F$  и дифференцируя его по  $N$ , находим химический потенциал:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right) = -\int_T dT' \int_{T'} f(T'') \frac{dT''}{T''} - kT \ln V - kT \frac{d\varphi_1}{dN} + \frac{d\varphi_2}{dN}.$$

Так как химический потенциал  $\mu$  представляет собой функцию от  $V/N$ , должно выполняться условие

$$\frac{d\varphi_1}{dN} = -\ln N + \alpha, \quad \varphi_1 = -N \ln V + N + N\alpha \quad (\alpha = \text{const}),$$

$$\frac{d\varphi_2}{dN} = 0, \quad \varphi_2 = N\varphi_0 \quad (\varphi_0 = \text{const}).$$

Учитывая последние соотношения, получаем:

$$F = -\int_T dT' \int_{T'} C_V(T'') \frac{dT''}{T''} - NkT \ln \frac{V}{N} - NkT + N\varphi_0 - NkT\alpha,$$

$$U = \int_T C_V(T') dT' + N\varphi_0,$$

$$S = \int_T C_V(T') \frac{dT'}{T'} + Nk \ln \frac{V}{N} + Nk + Nk\alpha.$$

$$\mu = -\int_T dT' \int_{T'} f(T'') \frac{dT''}{T''} + kT \ln \frac{p}{kT} + \varphi_0 - kT\alpha,$$

$$-\ln \frac{V}{N} = \ln \frac{p}{kT},$$

$$G \equiv N\mu.$$

Примечание. В задаче используется уравнение состояния идеального газа  $pV = NkT$ .

### Задачи для самостоятельного решения

**3.1.** С помощью объединённого уравнения первого и второго законов термодинамики построить уравнения для характеристических функций  $G$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $\Omega$  (см. пример 3.15), используя преобразования Лежандра.

**3.2.** Получить основные термодинамические свойства системы, если заданы следующие характеристические функции:  $U(S,V)$ ,  $H(S,p)$ ,  $G(T,p)$ ,  $S(U,V)$ ,  $\Omega(T,V,\mu)$ .

**3.3.** Получить уравнение Гиббса – Гельмгольца, связывающее  $H$  и  $S$ .

**3.4.** Найти характеристические функции  $F$  и  $H$  для одного моля идеального газа, считая  $C_V$  постоянной.

**3.5.** Найти  $F$  и  $G$  для одного моля идеального газа, если  $C_V = a + bT$ , где  $a$ ,  $b$  – постоянные.

**3.6.** Найти изменение термодинамического потенциала Гиббса при испарении 1 моля воды при температуре 100 °С и давлении 1 атм.

**3.7.** Найти свободную энергию 1 моля газа Ван-дер-Ваальса и показать, что убыль её при изотермических процессах равна работе изотермического расширения газа.

**3.8.** Найти термодинамический потенциал и энтальпию в переменных  $V, T$  для 1 моля газа Ван-дер-Ваальса, считая  $C_V$  постоянной.

**3.9.** Определить характеристические функции, если независимыми переменными системы являются: а) давление  $p$  и энтальпия  $H$ ; б) температура  $T$  и свободная энергия  $F$ .

**3.10.** Выразить  $G$  и  $H$  1 моля идеального газа в виде функции характеристических параметров, считая  $C_p$  не зависящей от температуры.

**3.11.** Как найти термическое и калорическое уравнения состояния идеального газа, если известна характеристическая функция  $G(T, p)$ ? Найти уравнения  $p(V, T)$  и  $U(V, T)$ , если  $G = C_V T(1 - \ln T) + RT(1 - \ln V) - S_0 T + U_0$ .

**3.12.** Найти термическое уравнение состояния газа, если для него  $F = AT(1 - \ln T) - a/(TV) - RT \ln(V - b)$ , где  $A, a, b$  – постоянные. Определить внутреннюю энергию этого газа.

**3.13.** Найти термическое уравнение состояния и внутреннюю энергию вещества, если его свободная энергия

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

где  $C_V, S_0, a, b, U_0$  – постоянные.

**3.14.** Найти термическое и калорическое уравнения состояния газа,

если для него  $H = C_p p^{\frac{R}{C_p}} e^{\frac{S - S_0}{C_p}} + U_0$ , где  $C_p, S_0, U_0$  – постоянные величины.

**3.15.** Найти термическое и калорическое уравнения состояния газа, если для него  $G = C_p T(1 - \ln T) + RT \ln p - S_0 T + U_0$ , где  $C_p, S_0, U_0$  – постоянные величины.

**3.16.** Найти формулы для вычисления  $G, H$  и  $S$  для вещества, уравнение состояния которого имеет вид

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

**3.17.** Доказать, что для простой системы справедливы соотношения

$$\text{а) } \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \frac{T}{C_V} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad \text{б) } \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{T}{C_p} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Указание: использовать уравнения Максвелла.

**3.18.** Доказать, что для любой однородной системы справедливо равенство

$$C_p - C_V = T \frac{\left( \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right)^2}{\left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T}.$$

**3.19.** Определить разность  $C_p - C_V$  для а) идеального газа, б) газа Ван-дер-Ваальса, пользуясь выражениями для свободной энергии соответственно:

$$\text{а) } F = (C_V - S_0)T - C_V T \ln T - RT \ln V + U_0,$$

$$\text{б) } F = (C_V - S_0)T - C_V T \ln T - RT \ln(V - b) - a/V + U_0.$$

**3.20.** Найти свободную энергию и энтропию как функцию намагниченности  $M$  и температуры  $T$  для парамагнетика с магнитной восприимчивостью  $\chi$ .

**3.21.** Используя метод характеристических функций, выразить  $(\partial U / \partial V)_T$  через  $p$ ,  $T$  и  $(\partial p / \partial T)_V$ . Найти  $(\partial C_V / \partial V)$ .

**3.22.** Показать, что для идеального газа  $C_V \neq C_V(V)$ .

**3.23.** Найти характеристические функции  $G$ ,  $H$  для равновесного излучения (по закону Стефана-Больцмана для равновесного излучения плотность энергии  $\tilde{u} = \sigma T^4$ ).

**3.24.** Вычислить химические потенциалы  $\mu$  для идеального газа и равновесного излучения.

**3.25.** Найти термическое и калорическое уравнения состояния газа, если имеем

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

**3.26.** Стержень длиной  $l$  растягивается под действием силы  $f$ . Считая давление и объём стержня неизменными, написать полные дифференциалы свободной энергии  $F$  и термодинамического потенциала  $G$ , а также их частные производные.

**3.27.** Из опыта известно, что резиновый жгут удлиняется при охлаждении, если его натяжение  $f$  остаётся постоянным, т. е.  $(\partial l / \partial T)_f < 0$ . Доказать, что жгут нагреется, если его адиабатически удлинить.

**3.28.** Найти изменение температуры при адиабатическом расширении и сжатию тел, пользуясь характеристической функцией в переменных  $S$ ,  $V$ .

**3.29.** Доказать, что для простой системы справедливы соотношения:

$$\text{а) } \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad \text{б) } \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Указание: использовать уравнения Максвелла.

**3.30.** Имеется упругая пружина, подчиняющаяся закону Гука: при постоянной температуре удлинение  $x$  пропорционально натяжению  $X$ . Константа пропорциональности (упругая постоянная)  $k$  является функцией температуры. Найти свободную энергию  $F$ , внутреннюю энергию  $U$  и энтропию  $S$  как функцию  $x$ . Тепловым расширением пренебречь.

**3.31.** Показать, что в случае газа, давление которого при постоянном объёме изменяется пропорционально абсолютной температуре, энтропия  $S$  возрастает с увеличением объёма  $V$ .

3.32. Вычислить для равновесного излучения теплоёмкости  $C_p$  и  $C_v$ , а также свободную энергию  $F$  и термодинамический потенциал  $G$ .

3.33. Вычислить энтропию  $S$ , предполагая заданными термодинамический потенциал  $G = G(V, T)$  и термический коэффициент давления  $(\partial p / \partial T)_v$ .

3.34. Выразить  $(\partial Z / \partial H)_S$  через энтропию  $C_p$  и коэффициент объёмного расширения.

3.35. Вычислить свободную энергию, термодинамический потенциал и энтальпию идеального газа, полагая  $E = (3/2) RT$ .

3.36. Термодинамический потенциал Массье  $\Sigma = S - U/T$  задан как функция характеристических переменных  $V$  и  $T$ . Определить термическое и калорическое уравнения состояния системы.

3.37. Планк пользовался характеристической функцией  $\phi = S - [(U + pV)/T]$ . Найти  $V$  и  $S$  системы, если  $\phi$  задана как функция  $p$  и  $T$ . Установить связь термодинамического потенциала Планка  $\phi$  с потенциалом Гиббса  $G$ .

### Контрольные вопросы

1. Какова основная идея метода характеристических функций Гиббса?

2. Что называется характеристической функцией?

3. Какие характеристические функции вы знаете?

4. Как с помощью объединённого уравнения первого и второго законов термодинамики построить уравнения для соответствующих характеристических функций (преобразования Лежандра)?

5. Как правильно выбрать характеристическую функцию? Какой физический смысл имеют изменения основных характеристических функций?

6. Что такое свободная энергия Гельмгольца? При каких независимых переменных она характеристична?

7. Получить основные термодинамические свойства системы, если в качестве характеристической функции задана  $F(T, V)$  (то же самое для  $G(T, p)$ ,  $U(S, V)$ ,  $H(S, p)$ ,  $\Omega(T, p, \mu)$ ).

8. Получить связи между частными производными (уравнения Максвелла) с помощью различных характеристических функций ( $U$ ,  $F$ ,  $H$ ,  $G$ ). Где используются эти уравнения?

9. Перечислить основные свойства характеристических функций.

10. Записать уравнения Гиббса – Гельмгольца, связывающие  $U \leftrightarrow F$  и  $H \leftrightarrow G$ .

11. Как найти термическое и калорическое уравнения состояния, если известна характеристическая функция, например:  $F(T, V)$ ,  $G(T, p)$ ?

## ГЛАВА IV

### ПРИЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

#### 4.1. Эффект Джоуля – Томсона. Магнетокалорический эффект

Эффектом Джоуля – Томсона называют изменение температуры газа, происходящее в результате его необратимого медленного адиабатического протекания под действием постоянного перепада давления ( $\Delta p = p_2 - p_1 < 0$ ) сквозь дроссель, в качестве которого могут использоваться пористая перегородка и капилляр или вентиль, расположенные в трубе на пути потока. Значительное трение газа в дросселе делает его скорость ничтожно малой, поэтому кинетическая энергия потока, турбулентность и потери на трение также очень малы.

Работа продавливания через дроссель порции газа, занимающей до дросселя объём  $V_1$ , равна  $p_1 V_1$ . Эта же порция газа, занимающая за дросселем объём  $V_2$ , совершает работу  $p_2 V_2$  (так как последующие порции теснят предыдущие). Прделанная над газом результирующая внешняя работа может быть как положительной, так и отрицательной. В адиабатических условиях она может пойти лишь на изменение внутренней энергии газа, т.е.

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad (\text{см. первый закон термодинамики})$$

или 
$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1;$$

$$H_2 = H_1, \quad \Delta H = 0. \quad (4.1)$$

Таким образом, процесс Джоуля – Томсона является **изоэнтальпийным**.

Если перепад давления невелик ( $\Delta p/p_1 \ll 1$ ), то явление называют **дифференциальным** эффектом Джоуля – Томсона, а при большом перепаде давления – **интегральным**.

Как правило, эффект характеризуют коэффициентом Джоуля – Томсона:

$$\alpha = \frac{\Delta T}{\Delta p} \gtrless 0. \quad (4.2)$$

Эффект принято называть положительным, если газ в процессе дросселирования охлаждается ( $\Delta T < 0$ ), отрицательным, если газ нагревается ( $\Delta T > 0$ ).

Температура  $T_i$ , при которой эффект Джоуля – Томсона меняет знак, называется точкой (температурой) инверсии. При высоких давлениях  $T_i$  зависит от  $p$  (или  $V$ ). Совокупность точек инверсии на диаграмме  $p - T$  образует кривую, из которой следует, что данному давлению  $p$

соответствуют две температуры инверсии – верхняя и нижняя. Кривая инверсии отделяет совокупность состояний газа, при переходе между которыми он охлаждается, от состояний, при переходе между которыми он нагревается.

Для большинства газов верхняя температура инверсии выше комнатной температуры; исключения составляют водород и гелий.

Использование эффекта Джоуля – Томсона является одним из основных способов получения низких температур. Дифференциальный эффект Джоуля – Томсона невелик. Так, при перепаде давления на дросселе  $p_1 - p_2$ , равном 1 атм, измеренная разность температур  $T_2 - T_1$  составила для воздуха минус 0,25 К, для углекислого газа – минус 1,25 К (опыт проводился при комнатной температуре).

В технике используется интегральный эффект Джоуля – Томсона, при котором давление изменяется в широких пределах. При дросселировании от 200 до 1 атм воздух при начальной температуре 290 К охлаждается на 35 К.

Понижение температуры может быть достигнуто не только путём использования адиабатического расширения, но и при всякой другой адиабатической работе. Так, в одном из двух практически применяемых методов получения температур ниже 0,3 К в настоящее время используется адиабатическое размагничивание парамагнитных веществ.

Изменение температуры магнетика при адиабатическом изменении напряжённости магнитного поля  $H$ , в котором находится магнетик, называется магнетокалорическим эффектом.

Этот метод получения сверхнизких температур был предложен П. Дебаем и У. Джиоком в 1926 г., а впервые осуществлён в 1933 году. Процесс магнитного охлаждения состоит из двух стадий: изотермического намагничивания и адиабатического размагничивания парамагнетика. С изменением напряжённости магнитного поля совершается работа. Согласно первому закону термодинамики в условиях адиабатичности  $\delta A = -dU$ , т.е. работа совершается лишь за счёт изменения внутренней энергии магнетика, что приводит к изменению его температуры.

Понижение температуры, получаемое при использовании метода магнитного охлаждения, может быть велико. Например, парамагнитные соли, охлаждённые перед намагничиванием при помощи жидкого гелия до  $T \sim 1$  К, достигают температуры  $10^{-3}$  К. Путём адиабатического размагничивания системы ядерных спинов (например, в образце меди) при исходной температуре 0,01 К удаётся достигнуть температуры  $10^{-5} - 10^{-6}$  К.

Однако согласно третьему закону термодинамики при температурах, близких к 0 К, магнитная восприимчивость перестаёт зависеть от температуры и магнетокалорический эффект исчезает.

## 4.2. Третий закон термодинамики и его следствия

Согласно второму закону термодинамики энтропия выражается дифференциальным соотношением (2.1), т. е. определяется с точностью до произвольной аддитивной постоянной, которая хотя и не зависит от температуры, но могла бы быть разной для различных веществ в состоянии равновесия. Аналогичные неопределённые слагаемые существуют и у термодинамических потенциалов. Это практически не мешает большинству термодинамических исследований, так как реально измеряется разность, например, энтропий в различных состояниях. В 1906 г. В. Нернст пришёл к выводу, что при  $T \rightarrow 0$  К эти слагаемые должны быть универсальными.

Открытие теплового закона Нернста связано с нахождением химического средства, которое определяется максимальной работой химической реакции, и уравнениями Гиббса – Гельмгольца. На основании своих электрохимических исследований В. Нернст высказал предположение, что для чистых конденсированных систем вблизи абсолютного нуля кривые максимальной работы и теплового эффекта имеют общую касательную, параллельную оси температур. Математически это означает, что

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dA_{\max}}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\delta \bar{Q}}{dT} = 0. \quad (4.3)$$

Есть и другие формы записи теоремы Нернста:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial T} (F_2 - F_1) = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial T} (G_2 - G_1) = 0, \quad (4.4)$$

а также энтропийная формулировка, согласно которой

$$\lim_{T \rightarrow 0} [S(T, y_2) - S(T, y_1)] = 0 \rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial y} \right)_T = 0, \quad (4.5)$$

где  $y$  – любой термодинамический параметр ( $x_i$  или  $X_i$ ).

В 1911 г. М. Планк предложил следующую формулировку третьего закона термодинамики: **энтропия правильно сформированного кристалла чистого вещества при абсолютном нуле равна нулю**, т. е.  $S_0 = 0$  или

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0.$$

(4.6)

Это даёт возможность определять абсолютные значения энтропии и других термодинамических потенциалов.

Постоянство энтропии при  $T \rightarrow 0$  К означает, что изотермический процесс  $T = 0$  К является одновременно и изоэнтропийным, а следовательно, и адиабатным.

Следует подчеркнуть, что третий закон термодинамики является теоремой термодинамики и поэтому относится к равновесным состояниям. Однако в некоторых телах (глицерин, сплавы, стёкла, лёд и др.) внутреннее равновесие при понижении температуры не может наступить из-за сильного возрастания времени релаксации, и возникают “замороженные” метастабильные неравновесные состояния, в которых эти вещества при низкой температуре могут находиться довольно длительное время, прежде чем перейдут в равновесное состояние. Энтропия в этом “замороженном” состоянии не стремится к нулю при стремлении к нулю температуры. В связи с этим справедливость третьего закона термодинамики одно время подвергалась сомнению. Однако когда измерения проводились с большим промежутком времени, то оказывалось, что разность энтропий  $\Delta S$  во всех случаях при  $T \rightarrow 0$  К исчезает.

Из третьего закона термодинамики следует, что абсолютного нуля температуры нельзя достигнуть ни в каком конечном процессе, связанном с изменением энтропии, к нему можно лишь асимптотически приближаться. Поэтому третий закон термодинамики иногда формулируют как принцип недостижимости абсолютного нуля температуры.

Из недостижимости абсолютного нуля следует, в свою очередь, невозможность осуществить цикл Карно с температурой холодильника  $T = 0$  К и, следовательно, принципиальная невозможность построить преобразователь тепловой энергии в механическую с коэффициентом полезного действия, равным 1.

Из связи между производными различных термодинамических величин и третьего закона термодинамики следует, что при  $T \rightarrow 0$  К обращаются в нуль термический коэффициент расширения  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ ,

термический коэффициент давления  $\gamma = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$  и вообще термические величины  $(\partial x / \partial T)_X$  и  $(\partial X / \partial T)_x$ .

Далее разность  $C_p - C_V$  обращается в нуль быстрее, чем сами теплоёмкости:  $(C_p - C_V) / C_V = 0$  при  $T = 0$  К. Третий закон термодинамики, однако, ничего не говорит о том, с какой скоростью обращаются в нуль

$C_p = T(\partial S / \partial T)_p$  и  $C_v = T(\partial S / \partial T)_v$  при стремлении температуры к нулю. Этот результат впоследствии был подтверждён экспериментально, и было установлено, что теплоёмкости некоторых тел становятся очень малыми ещё при температурах, довольно далёких от абсолютного нуля. К таким же выводам приводит квантовая механика и закон Дебая, согласно которому при очень низких температурах  $C_p = C_v = aT^3$ .

Несмотря на то, что классический идеальный газ не удовлетворяет третьему закону термодинамики, он *косвенно* используется для вычисления энтропийной и химической постоянных идеального газа (см. пример 4.15).

### 4.3. Термодинамическое равновесие и фазовые переходы

Термодинамические системы подразделяются на гомогенные и гетерогенные. Внутри гомогенных систем свойства изменяются непрерывно (смеси различных газов и растворы). Гетерогенные системы состоят из нескольких физически однородных или гомогенных тел. Гомогенная часть гетерогенной системы, отделённая от других частей поверхностью раздела, на которой скачком изменяются какие-либо свойства, называется *фазой*. Нельзя отождествлять и путать агрегатные состояния (которых всего 4: твёрдое, жидкое, газообразное, плазменное) с фазами, которых может быть неограниченное число. При небольших давлениях, когда газы можно считать идеальными, в газообразном состоянии может быть только одна фаза (газы, смешиваясь, образуют однородную систему). В жидком состоянии в равновесии может находиться несколько фаз (например, керосин и вода).

Важное значение имеет также понятие *компонента*. Компонентом в термодинамике называют независимую составную часть системы, а числом компонентов не общее число составляющих систему веществ, а такое их число, которое достаточно для выражения состава любой фазы системы. В физических системах число компонентов равно числу составляющих веществ. В химических системах число компонентов определяется разностью между числом составляющих веществ и числом независимых химических реакций.

Для систем, находящихся в термодинамическом контакте, возможны механическое, тепловое и материальное взаимодействия, отсюда при равновесии должны соблюдаться равенства соответственно давлений, температур и химических потенциалов:  $\mu = \tilde{g} = G / N$ .

Из общего условия термодинамического равновесия изолированной системы  $(\delta S)_{U,V,N} = 0$  можно получить конкретные условия равновесия

между двумя фазами чистого вещества (в случае плоской поверхности, передающей давление), которые имеют вид

$$p' = p'' = p, \quad (4.7)$$

$$T' = T'' = T, \quad (4.8)$$

или

$$\mu'(p, T) = \mu''(p, T). \quad (4.9)$$

При фазовом равновесии гетерогенной системы, состоящей из  $n$  фаз с  $k$  компонентами, должны быть одинаковы давление, температура и химические потенциалы каждого компонента во всех фазах.

Правило фаз Гиббса гласит: для любой равновесной системы сумма числа фаз  $n$  и вариантности  $f$  равна числу компонентов  $k$ , увеличенному на число параметров, определяющих равновесное состояние системы. При этом параметры состояния (давление, температура, напряжённости электрического и магнитного полей и др.) должны быть одинаковы во всех фазах.

Если состояние системы может изменяться только под действием  $p$  и  $T$ , то правило фаз Гиббса можно записать следующим образом:

$$n + f = k + 2, \quad f = k + 2 - n, \quad n \leq k + 2, \quad (4.10)$$

где  $f$  – число термодинамических степеней свободы системы или число переменных, которые можно изменять, не нарушая равновесие системы.

При переменном  $p$  и постоянном  $T$ , или наоборот, правило фаз имеет вид

$$n + f = k + 1. \quad (4.11)$$

Следует помнить, что если в системе образуется химическое соединение, то  $k$  равно разности между числом химически индивидуальных веществ и числом независимых реакций.

При внешних воздействиях на равновесную гетерогенную систему вещество может переходить из одной фазы в другую, из одной кристаллической модификации в другую, из нормального проводника в сверхпроводник и т.д., т.е. имеют место фазовые переходы.

При фазовых превращениях (так же, как и при равновесии) химические потенциалы вещества в фазах, а также давление (на плоской поверхности) и температура фаз всегда одинаковы. Однако другие термические и калорические величины (или соответствующие им производные разных порядков от  $G$ ) могут терять непрерывность.

П. Эрэнфест предложил классификацию фазовых переходов, согласно которой **порядок** фазового перехода определяется порядком тех производных термодинамического потенциала, которые при переходе испытывают скачок. Отсюда фазовыми переходами первого рода будем называть такие переходы, при которых испытывают скачки (все или некоторые) первые производные  $G$  (например,  $(\partial G/\partial p)_T = V$  или  $(\partial G/\partial T)_p =$

– S) . Таким образом, при фазовых переходах первого рода скачком изменяется удельный объём  $v$  и может поглощаться (или выделяться) теплота  $\lambda = T(s'' - s')$ . Известно много фазовых переходов первого рода: плавление, кипение, переход проводника из нормального состояния в сверхпроводящее в магнитном поле, переходы из одной кристаллической модификации в другую и т.д.

Фазовыми переходами второго рода по классификации Эренфеста следует называть переходы, при которых испытывают скачки вторые производные термодинамического потенциала:

$$\text{теплоёмкость } C_p = -T(\partial^2 G / \partial T^2)_p,$$

$$\text{изотермическая сжимаемость } \beta = -(1/V)(\partial^2 G / \partial p^2)_T,$$

$$\text{термический коэффициент расширения } \alpha = (1/V)(\partial^2 G / \partial p \partial T) \text{ и т. д.}$$

Первые производные при этом должны оставаться непрерывными, т. е.  $\Delta V = 0$  и  $\lambda = T\Delta S = 0$ . В качестве примера фазового перехода второго рода можно привести превращение проводника из нормального состояния в сверхпроводящее при отсутствии магнитного поля.

Следует заметить, что в настоящее время известно большое число фазовых переходов, при которых вторые производные  $G$  обращаются в бесконечность: критический переход жидкость-пар, переход ферромагнетика в парамагнетик, сегнетоэлектрический переход и другие. Критические переходы имеют отклонения от схемы Эренфеста.

Основным уравнением, характеризующим фазовые переходы первого рода, является дифференциальное уравнение кривой равновесия Клапейрона – Клаузиуса, которое получается из условия равенства химических потенциалов двух фаз и записывается в виде

$$dp / dT = (\tilde{s}'' - \tilde{s}') / (\tilde{v}'' - \tilde{v}'), \quad (4.12)$$

где  $\tilde{s}, \tilde{v}$  – энтропия и объём в различных фазах на одну частицу, или в виде

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v'' - v')}} \quad (4.13)$$

где  $\lambda = T(s'' - s')$  – теплота перехода на моль или грамм вещества,  $(v'' - v')$  – изменение объёма соответствующей массы вещества.

Если на систему действует не давление, а какая-либо другая обобщённая сила  $X$ , то общее дифференциальное уравнение кривой равновесия двух фаз однокомпонентной системы будет иметь вид

$$\frac{dX}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta x}, \quad (4.14)$$

где  $\Delta S = S'' - S'$  – скачок энтропии при переходе вещества из одной фазы в другую;  $\Delta x = x'' - x'$  – скачок внешнего параметра, сопряжённого силе  $X$ .

Фазовые переходы второго рода описываются уравнениями Эренфеста:

$$\Delta C_X = -T \left( \frac{dX}{dT} \right)^2 \Delta \left( \frac{\partial x}{\partial X} \right)_T \quad \text{и} \quad \Delta \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_X = -\frac{dX}{dT} \Delta \left( \frac{\partial x}{\partial X} \right)_T.$$

**Пример 4.1.** Найти общее термодинамическое выражение для изменения температуры эффекта Джоуля – Томсона, считая его изохнтальпийным процессом.

**Решение.** Так как  $H = \text{const}$ , то  $\Delta H = H_2 - H_1 = 0$ . Для дифференциального эффекта Джоуля – Томсона, когда разность начального и конечного давлений  $p_1 - p_2$  мала, это условие в переменных  $p$  и  $T$  запишется следующим образом:

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

откуда

$$\alpha = \frac{\Delta T}{\Delta p} = -\frac{(\partial H / \partial p)_T}{(\partial H / \partial T)_p}.$$

Из выражения  $dH = TdS + Vdp$  (3.17), расписывая  $dS$  в переменных  $p$  и  $T$ , найдем

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

Поскольку, согласно (3.13),  $dG = -SdT + Vdp$ , то можно, приравнявая вторые производные  $G$ , получить следующее:

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

Таким образом,  $(\partial H / \partial p)_T = V - T(\partial V / \partial T)_p$  и

$$\alpha = \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{C_p}. \quad (4.15)$$

Используя тождество  $(\partial V / \partial T)_p (\partial T / \partial p)_V (\partial p / \partial V)_T = -1$  (см. задачу 1.7), эту формулу легко преобразовать:

$$\alpha = \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}{C_p \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}. \quad (4.16)$$

Если рассматривается интегральный эффект Джоуля – Томсона, то при нахождении изменения температуры  $T_2 - T_1$  реальный неравновесный процесс можно заменить квазистатическим процессом, протекающим при постоянной энтальпии. Это правомерно, так как начальное и конечное состояния полностью определяются заданием давления и энтальпии, которые фиксированы. Заменяв реальный процесс последовательностью бесконечно малых процессов Джоуля – Томсона, можно для изменения температуры записать следующее уравнение:

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{C_p} dp. \quad (4.17)$$

**Пример 4.2.** Показать, что эффект Джоуля – Томсона не имеет места для идеального газа.

**Решение.** Другими словами, требуется показать, что  $\Delta T = 0$  К. Используем формулу (4.15). Из термического уравнения состояния идеального газа находим  $V = RT/p$  и  $(\partial V/\partial T)_p = R/p$ . Подставляя найденное значение производной в формулу (4.15), получаем  $\Delta T = 0$  К.

**Пример 4.3.** Академик П.Л. Капица разработал холодильную машину, в которой используется явление обратимого адиабатического расширения газа. Показать, что при одних и тех же  $p_1$  (начальное давление) и  $p_2$  (конечное), причём  $p_1 > p_2$ , понижение температуры при использовании метода получения низких температур путём охлаждения газа при его дросселировании через вентиль (эффект Джоуля – Томсона) меньше, чем при использовании метода обратимого адиабатического расширения.

**Решение.** Понижение температуры при эффекте Джоуля – Томсона определяется формулой (4.15). Для элементарного обратимого процесса адиабатического расширения, учитывая, что энтропия в таком процессе остаётся постоянной, можно записать следующее выражение:

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

Известно, что (см. пример 4.1)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{T\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Следовательно,

$$\Delta S = \frac{C_p}{T} \Delta T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Delta p = 0.$$

Поэтому для бесконечно малого процесса справедливо соотношение

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p T}{C_p}, \quad (4.18)$$

из которого легко находится изменение температуры для процесса обратимого адиабатического расширения.

Для конечного процесса имеем

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

Сравнивая полученные выражения с формулами (4.15) и (4.17), видим, что понижение температуры при обратимом адиабатическом расширении больше, чем в эффекте Джоуля – Томсона.

**Пример 4.4.** Показать, что процесс Джоуля – Томсона необратим.

**Решение.** Заменим реальный процесс Джоуля – Томсона квазистатическим изохорическим процессом, переводящим систему в то же конечное состояние. Для такого процесса, согласно (3.17),

$$dH = TdS + Vdp = 0.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H = -\frac{V}{T} < 0. \quad (4.19)$$

Известно, что давление в процессе Джоуля – Томсона понижается. Поэтому для того, чтобы выполнялось полученное неравенство, энтропия должна расти. Далее можно сделать ещё один вывод: так как по условию процесс Джоуля-Томсона является адиабатическим, то он необратим.

**Пример 4.5.** Используя выражение (4.15), получить формулу для изменения температуры газа в дифференциальном эффекте Джоуля – Томсона, предполагая, что газ подчиняется уравнению состояния Ван-дер-Ваальса. Рассмотреть случай не очень плотного газа.

**Решение.** Из уравнения состояния Ван-дер-Ваальса

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT,$$

дифференцируя его по  $T$  при постоянном  $p$ , находим

$$-\frac{2a}{V^3} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p (V-b) + \left( p + \frac{a}{V^2} \right) \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = R,$$

откуда

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R(T-b)}{RT - \frac{2a(V-b)^2}{V^3}}. \quad (4.20)$$

Если считать газ не очень плотным и в полученном соотношении отбросить величины второго порядка малости относительно  $a$  и  $b$ , то получим:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R(V-b)}{RT - \frac{2a}{V}} = \frac{V-b}{T \left( 1 - \frac{2a}{RTV} \right)} = \frac{1}{T} (V-b) \left( 1 + \frac{2a}{RTV} \right) = \frac{1}{T} \left( V + \frac{2a}{RT} - b \right).$$

Подставляя это выражение в формулу (4.15), находим

$$\boxed{\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p}}. \quad (4.21)$$

**Пример 4.6.** Используя формулу (4.16), получить выражение для изменения температуры газа в дифференциальном эффекте Джоуля – Томсона, предполагая, что газ подчиняется уравнению состояния Ван-дер-Ваальса.

**Решение.** Для формулы (4.16) требуется знание частных производных  $(\partial p / \partial V)_T$  и  $(\partial p / \partial T)_V$ . Из уравнения Ван-дер-Ваальса находим  $p = RT / (V - b) - a / V^2$  и соответствующие частные производные

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

Подставляя найденные производные в формулу (4.16), получим:

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = -\frac{\frac{RT}{V-b} + V \left[ \frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2} \right]}{C_p (\partial p / \partial V)_T} = \frac{RbT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}. \quad (4.22)$$

**Пример 4.7.** Рассмотреть предельный случай формулы (4.22), считая, что газ не очень плотный и величинами второго и более высокого порядка малости относительно  $a$  и  $b$  можно пренебречь.

**Решение.** Преобразовывая формулу (4.22), где  $(\partial p/\partial V)_T = 2a/V^3 - RT/(V-b)^2$ , и проводя допущенные упрощения, снова получаем только другим путём формулу (4.21), из которой видно, что эффект Джоуля – Томсона для не очень плотного газа Ван-дер-Ваальса зависит от соотношения величин  $a$  и  $b$ , оказывающих противоположное влияние на знак эффекта. Когда  $2a/RT - b = 0$ , то газ ведёт себя как идеальный. Это происходит при температуре инверсии

$$T_i = \frac{2a}{Rb}. \quad (4.23)$$

**Пример 4.8.** Для получения сверхнизких температур в лабораторной практике используется метод адиабатического размагничивания парамагнитных соединений. Вычислить изменение температуры в таком процессе.

**Решение.** Для нахождения температуры при изменении напряжённости магнитного поля  $(\partial T/\partial H)_S$  используем формулу (4.18), согласно которой

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

Работа расширения  $\delta A$  равна  $p dV$ , а работа намагничивания равна  $-H dM$ . Заменяем в формуле (4.18)  $p \rightarrow H$ ,  $V \rightarrow M$ . Тогда

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{-\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H T}{C_H}, \quad (4.24)$$

где  $C_H$  – теплоёмкость при постоянной напряжённости магнитного поля,  $M$  – намагничённость.

Для парамагнитных веществ  $M = \chi H$ . Магнитная восприимчивость идеальных парамагнетиков по закону Кюри обратно пропорциональна температуре:  $\chi = k/T$ , где  $k$  – постоянная Кюри ( $k > 0$ ).

Следовательно,

$$M = \chi H = \frac{k}{T} H, \quad \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = -\frac{kH}{T^2}.$$

Окончательно получаем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{-\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H T}{C_H} = \frac{kH}{TC_H} > 0.$$

Таким образом, при адиабатическом размагничивании ( $dH < 0$ ) температура должна понижаться ( $dT < 0$ ).

При низкой температуре теплоёмкость по закону Дебая пропорциональна кубу температуры  $C_{p,H} = aT^3$ . Следовательно, изменение температуры должно быть обратно пропорционально четвёртой степени температуры:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{p,S} \sim \frac{1}{T^4}.$$

Количественную величину  $(\partial T/\partial H)_S$  магнетокалорического эффекта можно найти также из выражения полного дифференциала энтальпии магнетика, помещённого в магнитное поле (см. 3.31).

**Пример 4.9.** Показать, что при  $T \rightarrow 0$  К стремится к нулю термический коэффициент расширения  $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ , термический коэффициент давления  $\gamma = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$  и все другие термодинамические величины  $(\partial x/\partial T)_X$  и  $(\partial X/\partial T)_x$ .

**Решение.** Уравнение (3.29) для характеристической функции – свободной энергии – можно записать в виде

$$dF = -SdT - \sum X_i dx_i. \quad (4.25)$$

Так как  $dF$  есть полный дифференциал, то

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x_i}\right)_T = \left(\frac{\partial X_i}{\partial T}\right)_{x_i}.$$

Согласно третьему закону термодинамики, выполняется соотношение (4.5), т. е. энтропия перестаёт зависеть от всех термодинамических параметров. Таким образом, должно выполняться и соотношение

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial X_i}{\partial T}\right)_{x_i} = 0. \quad (4.26)$$

Прибавляя к обеим частям уравнения (4.25) дифференциал  $d(\sum X_i dx_i)$ , получим:

$$d(F + \sum X_i dx_i) = -SdT + \sum x_i dX_i.$$

Так как слева снова имеем полный дифференциал, то

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_T = \left(\frac{\partial x_i}{\partial T}\right)_{X_i}.$$

Согласно (4.5) можно заключить, что

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial x_i}{\partial T} \right)_{X_i} = 0. \quad (4.27)$$

В частном случае из формул (4.26) и (4.27) при  $x_i = V$ , а  $X_i = p$  следует, что

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0. \quad (4.28)$$

Таким образом, обращаются в нуль соответствующие термические коэффициенты. Заметим, что если в качестве обобщённых сил  $X_i$  в формуле (4.26) принимать, например, ЭДС гальванического элемента  $E$ , поверхностное натяжение  $\sigma$  и т.д., то аналогично получаем, что все эти величины при  $T \rightarrow 0$  К перестают зависеть от температуры и, следовательно, обращаются в нуль соответственно температурные коэффициенты ЭДС –  $\partial E / \partial T$ , поверхностного натяжения –  $\partial \sigma / \partial T$  и т.д.

Аналогично при  $T \rightarrow 0$  К обращаются в нуль температурный коэффициент намагничённости  $(\partial M / \partial T)_H$  и температурный коэффициент поляризованности  $(\partial P / \partial T)_E$ , если в уравнении (4.27) принять  $x_i$  равным соответственно  $M$  или  $P$ .

**Пример 4.10.** Серое олово при нагревании переходит в белое при  $T_0 = 292$  К и нормальном атмосферном давлении, поглощая теплоту  $\lambda = 2242$  Дж/моль. При  $T < T_0$  менее устойчиво белое олово, однако оно существует наряду с серым, и можно измерить зависимости  $C_1(T)$  серого и  $C_2(T)$  белого олова вплоть до температуры перехода. При этом в результате числового интегрирования получаем:

$$\int_0^{T_0} \frac{C_1(T)}{T} dT = 44,12 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), \quad \int_0^{T_0} \frac{C_2(T)}{T} dT = 51,54 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Показать, что приведённые экспериментальные данные подтверждают третий закон термодинамики.

**Решение.** Обозначим энтропии серого и белого олова при температуре перехода (равновесия) соответственно  $S_1(T_0)$  и  $S_2(T_0)$ . При переходе согласно второму закону термодинамики  $\lambda = T_0 (S_2 - S_1)$ .

Из третьего закона (4.6)

$$S_1(T_0) = \int_0^{T_0} \frac{C_1(T)}{T} dT, \quad S_2(T_0) = \int_0^{T_0} \frac{C_2(T)}{T} dT$$

и, следовательно,

$$\lambda = T_0 \left[ \int_0^{T_0} \frac{C_2(T)}{T} dT - \int_0^{T_0} \frac{C_1(T)}{T} dT \right] = 292(51,54 - 44,12) = 2166,64 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Достаточно хорошее соответствие между полученной величиной и экспериментальной ( $\lambda = 2242$  Дж/моль) можно рассматривать как подтверждение третьего закона термодинамики.

**Пример 4.11.** Исходя из основного уравнения термодинамики, найти выражение для изменения температуры при изменении давления в адиабатическом процессе и, пользуясь третьим законом, показать, что изменение давления  $p$ , необходимое для изменения температуры на конечную величину, должно неограниченно возрастать при  $T \rightarrow 0$  К.

**Решение.** Воспользуемся соотношением (2.17) для вычисления энтропии простой системы в переменных  $T$  и  $p$  (см. пример 2.3.), записанным в дифференциальной форме:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp.$$

Отсюда

$$TdS = C_p dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad \text{или} \quad TdS = C_p dT - \alpha TV dp.$$

Для адиабатического процесса  $dS = 0$ , следовательно,

$$\alpha T = \frac{\alpha TV}{C_p} dp. \quad (4.29)$$

Ранее получено (см. пример 4.9), что

$$\alpha V \equiv \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \frac{\partial}{\partial p} \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = - \int_0^T \frac{\partial C_p}{\partial p} \frac{dT}{T}.$$

При низкой температуре  $C_p = T^n (a + bT + cT^2 + \dots)$ , где  $n > 0$ , а коэффициенты  $a, b, c, \dots$  зависят от давления.

Дифференцируя  $C_p$  по давлению и подставляя в формулу, полученную для  $\alpha V$ , находим

$$\alpha V = - \int_0^T (a'T^{n-1} + b'T^n + \dots) dT = -T^n \left( \frac{a'}{n} + \frac{b'T}{n+1} + \frac{c'T^2}{n+2} + \dots \right).$$

Поделив это выражение на  $C_p$ , видим, что при стремлении температуры к абсолютному нулю  $\alpha V / C_p$  стремится к конечному пределу, несмотря на то, что по отдельности при  $T \rightarrow 0$  К  $\alpha \rightarrow 0$ ,  $C_p \rightarrow 0$ .

Таким образом, анализируя формулу (4.29), получим, что при  $T \rightarrow 0$  К для изменения температуры на конечное значение требуется бесконечно большое изменение давления, т. е. снова приходим к выводу, что систему невозможно охладить до 0 К с помощью конечных изменений термодинамических параметров.

**Пример 4.12.** Пользуясь теоремой Нернста, показать, что постоянная величина  $a$  в уравнении максимальной работы для конденсированных систем

$$A_{\max} = aT - T \int \frac{\bar{Q}}{T^2} dT$$

равна нулю.

**Решение.** Тепловой эффект реакции (в термохимических обозначениях) можно представить в виде степенного ряда по  $T$ :

$$\bar{Q} = \bar{Q}_0 + aT + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots$$

При  $T \rightarrow 0$  К, согласно (4.3),  $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{d\bar{Q}}{dT} = 0$ , где

$$\frac{d\bar{Q}}{dT} = \alpha + 2\beta T + 3\gamma T^2 + \dots$$

Следовательно, при  $T \rightarrow 0$  К  $\alpha = 0$  и  $\bar{Q} = \bar{Q}_0 + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots$

Подставляя найденное значение теплового эффекта в выражение для максимальной работы, после интегрирования получим:

$$A_{\max} = aT + \bar{Q}_0 - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 \dots + \text{const} \cdot T.$$

По теореме Нернста (4.3)  $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dA_{\max}}{dT} = 0$ .

Следовательно, равны нулю  $a$  и  $\text{const}$ . Таким образом,

$$A_{\max} = -T \int \frac{\bar{Q}}{T^2} dT.$$

**Пример 4.13.** Показать, что вблизи абсолютного нуля выражение для энтропии одного моля идеального газа

$$S = C_V \ln T + R \ln(V/N) + S_0,$$

полученное при использовании уравнения Клапейрона – Менделеева и предположения о независимости теплоёмкости  $C_V$  одноатомного газа от температуры, противоречит третьему закону термодинамики.

**Решение.** Видно, что, во-первых, изменение энтропии при изотермическом процессе, когда  $T = 0$  К, не равно нулю, как должно было бы быть согласно третьему закону термодинамики (4.5), а равно  $(\Delta S)_T = R \ln(V_2/V_1)$ . Во-вторых, при  $T \rightarrow 0$  К энтропия идеального газа стремится не к постоянной величине, а к  $-\infty$ .

Таким образом, при температурах, близких к абсолютному нулю, газ не должен подчиняться уравнению Клапейрона – Менделеева и закону

$C_V = \text{const}$ , то есть должно иметь место вырождение, что и было впоследствии доказано в квантовой статистике.

**Пример 4.14.** В справочниках термодинамических или физико-химических величин приводятся стандартные значения энтропий  $S_{298}^0$  для многих веществ. Требуется оценить это значение для  $HCl$  (г) и сравнить полученное значение со справочными данными.

**Решение.** Для оценки изменений энтропии при нагревании  $HCl$  в различных температурных интервалах используются результаты по измерениям теплоёмкостей различных фаз. В интервале температур от 0 до 16 К, где такие данные отсутствуют, при вычислении  $S_{16}$  используется формула Дебая  $C_p = aT^3$ .

№ п/п	Интервалы T, К	Отдельные этапы	$\Delta S_i$ , Дж/(К· моль)
1	0 – 16	Для расчёта изменения энтропии при нагревании I фазы в интервале от 0 до 16 К $\Delta S_1 = S_{16}$ используется формула Дебая $C_p = aT^3$	1,3
2	16 – 98,36	$\Delta S_2 = \int C_p d(\ln T)$ (нагревание фазы I до температуры фазового перехода)	29,5
№ п/п	Интервалы T, К	Отдельные этапы	$\Delta S_i$ , Дж/(К· моль)
3	98,36	$\Delta S_3 = \frac{H_{\text{фп}}}{T_{\text{фп}}} = \frac{1190}{98,36}$ Дж/(К· моль) (фазовый переход из фазы I в фазу II)	12,1
4	98,36 – 158,91	$\Delta S_4 = \int C_p d(\ln T)$ (нагревание фазы II до температуры плавления)	21,1
5	158,91	$\Delta S_5 = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} = \frac{1192}{158,91}$ Дж/(К· моль) (плавление кристаллической фазы II)	12,6
6	158,91 – 188,07	$\Delta S_6 = \int C_p d(\ln T)$ (нагревание жидкости до $T_{\text{исп}}$ )	9,9
7	188,07	$\Delta S_7 = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{исп}}} = \frac{16150}{188,07}$ Дж/(К· моль)	85,9
8	188,07 – 298,15	$\Delta S_8 = \int C_p d(\ln T)$ (нагревание газа)	13,5

$$\sum_{i=1}^8 \Delta S_i = S_{298,15} = 185,9 \text{ Дж/(К· моль)}.$$

Отличие от справочных величин составляет 0,4 – 0,8 Дж/(К· моль).

**Пример 4.15.** Используя условие равновесия газовой и твёрдой фаз одного и того же вещества, а также теорему Нернста, найти выражение для вычисления энтропийной постоянной  $S_0$  идеального газа.

**Решение.** При равновесии химические потенциалы газа  $\mu'$  и твёрдого тела  $\mu''$  должны быть равны (4.9):  $\mu' = \mu''$ .

Химический потенциал газа  $\mu' = U' - TS' + pv'$ , где  $S'$  – энтропия одного моля газа, которую можно вычислить по формуле

$$S' = C_p' \ln T - R \ln p + S_0.$$

Таким образом,

$$\mu' = U' - T(C_p' \ln T - R \ln p + S_0) + pv'.$$

Химический потенциал твёрдого тела

$$\mu'' = U'' - T \int_0^T \frac{C''}{T} dT + pv'',$$

где для представления  $S''$  использована теорема Нернста.

Из условия равенства  $\mu' = \mu''$  и получаем:

$$S_0 = -\frac{q}{T} - C_p' \ln T + \int_0^T \frac{C''}{T} dT + R \ln p.$$

Определяя экспериментально молярную теплоту возгонки  $q$ ,  $C_p'$ ,  $C_p''$ ,  $T$ ,  $p$  можно вычислить энтропийную постоянную  $S_0$ .

**Пример 4.16.** Найти число термодинамических степеней свободы (вариантность) системы, состоящей из раствора  $NaCl$  и  $KCl$  в воде в присутствии льда, кристаллов обеих солей и паров.

**Решение.** Вариантность системы определяется правилом фаз Гиббса (4.10), согласно которому  $f = k + 2 - n$ . В данном случае число компонентов  $k = 3$ :  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $H_2O$ ; число фаз  $n = 5$ : одна жидкая (раствор), три твёрдых (лёд, крист.  $NaCl$ , крист.  $KCl$ ), одна газообразная. Следовательно,

$$f = 3 + 2 - 5 = 0.$$

**Пример 4.17.** Исходя из условий равновесия двухфазной однокомпонентной системы, получить уравнения Клапейрона – Клаузиуса в формах (4.12) и (4.13).

**Решение.** Дифференцируя (4.9), получаем  $d\mu'(p, T) = d\mu''(p, T)$  или

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu'}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial \mu''}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu''}{\partial p}\right)_T dp.$$

Отсюда

$$\frac{dp}{dT} = \left[ \left(\frac{\partial \mu''}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu'}{\partial T}\right)_p \right] / \left[ \left(\frac{\partial \mu'}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu''}{\partial p}\right)_T \right].$$

Так как  $d\mu = -\tilde{s}dT + \tilde{v}dp$ , где  $\tilde{s}, \tilde{v}$  – энтропия и объём на одну частицу, то

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\tilde{s}'' - \tilde{s}'}{\tilde{v}'' - \tilde{v}'}$$

Если ввести  $\lambda = T(s'' - s')$  – теплоту перехода из первой фазы во вторую (возгонки, испарения, плавления, изменения модификации) на моль или грамм вещества, а под  $(v'' - v')$  подразумевать изменение объёма соответствующей массы вещества, то это уравнение можно переписать следующим образом:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v'' - v')}$$

**Пример 4.18.** Вблизи тройной точки (рис. 4.1) кривая равновесия между твёрдой и газообразной фазами (кривая  $p-T$ ) имеет обычно бóльший наклон к температурной оси, чем кривая равновесия между жидкой и газообразной фазами. Дать термодинамическое объяснение этого явления.

**Решение.** Согласно формуле (4.12) имеем:

“твёрдое тело – газ”  $\left(\frac{dp}{dT}\right)^{\Gamma-TB} = \frac{s^{\Gamma} - s^{TB}}{v^{\Gamma} - v^{TB}} \approx \frac{s^{\Gamma} - s^{TB}}{v^{\Gamma}}$ ,

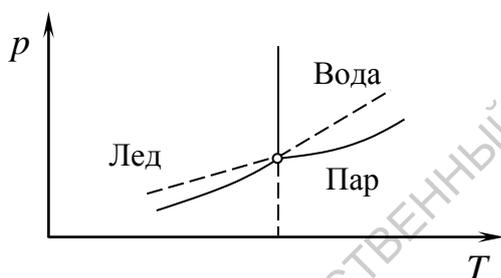


Рис. 4.1

“жидкость – газ”

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)^{\Gamma-Ж} = \frac{s^{\Gamma} - s^{Ж}}{v^{\Gamma} - v^{Ж}} \approx \frac{s^{\Gamma} - s^{Ж}}{v^{\Gamma}}$$

так как  $v^{\Gamma} \gg v^{Ж}, v^{TB}$ . Известно также, что  $s^{\Gamma} > s^{Ж} > s^{TB}$ .

Следовательно,

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)^{\Gamma-TB} = \frac{s^{\Gamma} - s^{TB}}{v^{\Gamma}} > \frac{s^{\Gamma} - s^{Ж}}{v^{\Gamma}} \approx \left(\frac{dp}{dT}\right)^{\Gamma-Ж}$$

**Пример 4.19.** Известен коэффициент изменения температуры кипения воды с давлением (при 100°C и давлении 1 атм)

$$\frac{dT}{dp} = \frac{1}{27,12} \text{ К/мм рт. ст.}$$

Определить теплоту парообразования воды при 100°C.

**Решение.** Так как удельный объём водяного пара  $v^{\Gamma} > v^{Ж}$ , то в (4.13) можно положить  $v^{\Gamma} - v^{Ж} \approx v^{\Gamma}$ . Тогда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v^{\Gamma} - v^{\text{ж}})} = \frac{\lambda}{Tv^{\Gamma}}, \quad (4.30)$$

где

$$\begin{aligned} v^{\Gamma} &= \frac{RT}{\mu p} = \frac{1,987 \cdot 373}{18,02 \cdot 760} = 5,41 \cdot 10^{-2} \text{ кал}/(\text{мм рт. ст} \cdot \text{г}) = \\ &= \frac{5,41 \cdot 10^{-2} \cdot 4,187^3}{133,322} \text{ м}^3/\text{г} = 1,6993829 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{г}. \end{aligned}$$

Таким образом, из формулы (4.30)

$$\lambda = Tv^{\Gamma} \frac{dp}{dT} = 373 \cdot 5,41 \cdot 10^{-2} \cdot 27,12 = 547,26 = 2,29 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}.$$

**Пример 4.20.** Получить температурную зависимость давления насыщенного пара, если температура не слишком близка к критической, так что удельным объёмом жидкости можно пренебречь по сравнению с удельным объёмом насыщенного пара. Считать, что пар подчиняется уравнению состояния идеальных газов, а теплота испарения в рассматриваемом интервале температур постоянна.

**Решение.** Используя (4.30) и выражение для удельного объёма пара  $v^{\Gamma} = \frac{RT}{\mu p}$ , получаем  $\frac{dp}{p} = \frac{\lambda \mu}{R} \frac{dT}{T^2}$ , откуда после интегрирования находим

$$p = \text{const} \cdot e^{-\frac{\lambda \mu}{RT}}.$$

Если постоянную в этой формуле выразить через нормальное давление  $p_0$ , которому, например, для воды соответствует  $T_0 = 373 \text{ К}$ , то

$$p_1 = p_0 e^{\frac{\lambda \mu}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right)}. \quad (4.31)$$

**Пример 4.21.** Используя уравнение Клапейрона – Клаузиуса, найти давление насыщенного водяного пара при температуре  $101^{\circ}\text{C}$ . Теплота парообразования равна  $2,3 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$ . Пар можно считать идеальным газом.

**Решение.** Представим уравнение  $p = p(T)$  в виде ряда

$$p(T) = p(T_0) + \left( \frac{dp}{dT} \right)_{T_0} (T - T_0) + \dots$$

Если  $\Delta T = T - T_0$  мало, то с большой степенью точности можно считать, что

$$p(T) = p(T_0) + \left( \frac{dp}{dT} \right)_{T_0} (T - T_0).$$

Значение производной находим из уравнения (4.30), считая, что удельный объём пара подчиняется уравнению Клапейрона – Менделеева

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{T_0} \approx \frac{\lambda}{T_0 v^r} = \frac{\lambda \mu p(T_0)}{RT_0^2}.$$

Таким образом,

$$p(T) = p(T_0) \left(1 + \frac{\lambda \mu}{RT_0^2} \Delta T\right). \quad (4.32)$$

Подставляя в данное уравнение  $p(T_0) = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ ,  $\Delta T = 1 \text{ К}$ ,  $\lambda = 2,3 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$ ,  $\mu = 18,02 \text{ кг/кмоль}$ ,  $R = 8,314 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кмоль К)}$ ,  $T_0 = 373 \text{ К}$ , находим

$$P \approx 1,01325 \cdot 10^5 (1 + 3,58306 \cdot 10^{-2}) = 1,04955 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2.$$

Если для нахождения давления использовать формулу (4.31), то получим:

$$P = 10^5 \cdot 1,01325 e^{\frac{18,02 \cdot 2,3 \cdot 10^6}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 373 \cdot 374}} = 1,05 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2.$$

**Пример 4.22.** Английскими физиками Дж. Тиндалем и О. Рейнольдсом 100 лет назад было дано следующее объяснение лёгкости скольжения коньков по льду: под давлением острого конька лёд плавится при температуре ниже  $0^\circ\text{C}$ , образуя жидкую смазку. Показать, что это объяснение не соответствует действительности.

**Решение.** Действительно, точка плавления льда с повышением давления, так как объём при плавлении льда уменьшается, согласно уравнению (4.13), понижается. Однако можно показать, что это понижение незначительно. Подставляя в уравнение Клапейрона – Клаузиуса (4.13)  $\lambda = 335 \text{ Дж/г}$ ,  $T = 273 \text{ К}$ ,  $v^{\text{ж}} = 1 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $v^{\text{тв}} = 1,091 \text{ см}^3/\text{г}$ , получим:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{335 \cdot 10^6}{273(-0,091)} \text{ Н/(м}^2 \cdot \text{К)} = -134,84683 \cdot 10^5 \text{ Н/(м}^2 \cdot \text{К)}.$$

Таким образом, для понижения температуры льда на 10 градусов давление нужно увеличить примерно на 1350 атмосфер.

В настоящее время экспериментально доказано, что появление жидкой смазки в плоскости скольжения обусловлено превращением в теплоту работы преодолевающих трение движущих сил.

**Замечание.** Следует отметить, что объём при плавлении твёрдой фазы уменьшается также у чугуна, висмута, германия и таллия. Поэтому для них, как и для льда, точка плавления с увеличением давления понижается.

**Пример 4.23.** Применив третий закон термодинамики к фазовым переходам первого рода, определить ход фазовых кривых на  $T - p$  диаграмме при температурах, близких к абсолютному нулю.

**Решение.** Применим третий закон термодинамики к фазовому переходу первого рода. Согласно (4.5),

$$\lim_{T \rightarrow 0} (S'' - S') = 0,$$

поэтому из основного уравнения термодинамики  $T\Delta S = \Delta U + p\Delta V$  для фазового перехода заключаем, что при  $T \rightarrow 0$  К или одновременно могут исчезать разности энергий  $\Delta U$  и разности объёмов  $\Delta V$  фаз (что означало бы неразличимость при переходе жидкой и твёрдой фаз), или разность энергий  $\Delta U = -p\Delta V$ . Эксперименты с гелием показали, что в действительности при  $T \rightarrow 0$  К реализуется вторая возможность, т. е.  $\Delta U = -p\Delta V \neq 0$ .

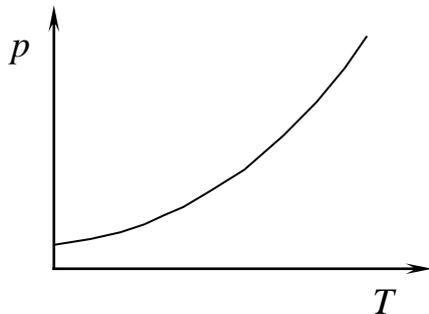


Рис. 4.2

Тогда, согласно (4.12),

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dp}{dT} = 0,$$

т. е. при температурах, близких к абсолютному нулю, все фазовые кривые на  $T, p$  – диаграмме должны идти параллельно оси температур (см., например, кривую плавления гелия, изображённую на рис. 4.2).

**Пример 4.24.** Изобразите на диаграмме  $G - T$  фазовые переходы первого и второго рода.

**Решение.** Известно, что вещество находится в том состоянии, в котором его энергия Гиббса минимальна. Таким образом, точка пересечения зависимостей  $G$  от  $T$  (при  $p = \text{const}$ ) двух фаз будет точкой фазового перехода ( $0$  или  $T_0$ ). При прохождении через  $T_0$  вещество изображается точкой на той кривой, которая соответствует меньшим значениям  $G$ .

Пересечение кривых на рис. 4.3, а изображает фазовые переходы первого рода. При фазовых переходах второго рода касательные к обеим кривым в точке перехода должны совпадать (так как при таких переходах одинаковы энтропии, равные производным от  $G$  по  $T$ ).

При простом касании обеих кривых (рис. 4.3, б) переход происходить не может, так как и при  $T < T_0$  и при  $T > T_0$  вещество находилось бы в одной фазе. Поэтому в точке перехода две кривые, касаясь, пересекаются (рис. 4.3, в), что приводит к равенству первых и вторых производных  $G$  (энтропий и теплоёмкостей).

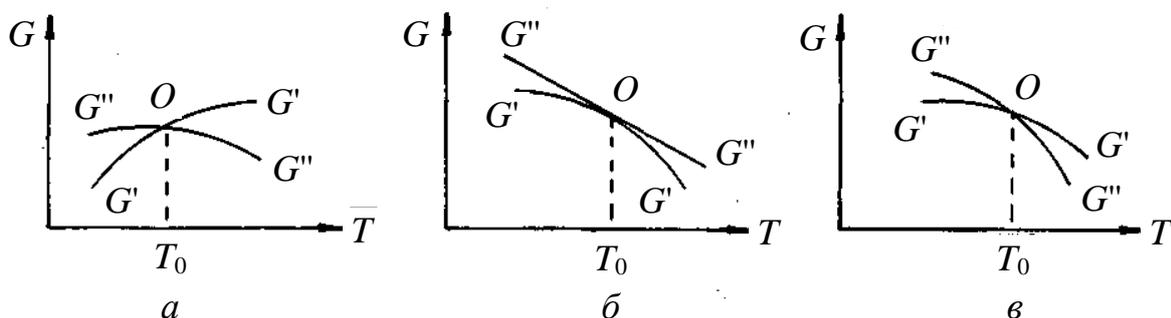


Рис. 4.3

На этом основании немецкие физики Э. Юсти и М. Лауэ пришли к выводу о невозможности фазовых переходов второго рода. Ошибка в приведённых рассуждениях и выводах заключается в предположении существования перегретых и переохлаждённых фаз при фазовых переходах второго рода (подобно тому, как при фазовых переходах первого рода), что в действительности не наблюдается. Поэтому или правой (от точки перехода) ветви кривой  $G'$ , или левой ветви на рис. 4.3, б не существует.

**Пример 4.25.** При низкой температуре теплоёмкость  $C_n$  металлов пропорциональна температуре. Если металл переходит в сверхпроводящее состояние, то его теплоёмкость  $C_S$  пропорциональна кубу температуры. Показать, что при критической температуре  $C_S = 3 C_n$ .

**Решение.** По условию  $C_n = aT$ , а  $C_S = bT^3$ . Но по определению теплоёмкости  $C = T(\partial S / \partial T)$ , следовательно,  $S_n = aT$ , а  $S_S = (1/3)bT^3$ . При критической температуре  $S_n = S_S$  (фазовый переход второго рода).

Таким образом,  $aT_{\text{кр}} = (1/3)bT_{\text{кр}}^3$  и  $C_S = 3 C_n$ .

### Задачи для самостоятельного решения

**4.1.** Выяснить, при каких температурах газ Ван-дер-Ваальса в процессе Джоуля – Томсона будет нагреваться, а при каких – охлаждаться. Установить связь температуры инверсии  $T_i$  с критической температурой  $T_{\text{кр}}$ . Найти температуру инверсии для гелия, если  $T_{\text{кр}} = 5,3$  К.

**4.2.** Показать, что газ, подчиняющийся уравнению состояния Ван-дер-Ваальса с  $a = 0$ , в опыте Джоуля – Томсона всегда нагревается. Определить повышение температуры при расширении.

**4.3.** Показать, что газ, подчиняющийся уравнению состояния Ван-дер-Ваальса с  $b = 0$ , в опыте Джоуля – Томсона всегда охлаждается. Определить понижение температуры при расширении.

**4.4.** При какой температуре гелий в опыте Джоуля – Томсона начнёт охлаждаться, если для гелия  $T_{\text{кр}} = 5,1$  К? Считать, что состояние гелия описывается уравнением Ван-дер-Ваальса.

**4.5.** Найти температуры инверсии дифференциального эффекта Джоуля – Томсона для разреженных  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  в предположении, что эти газы подчиняются уравнению Ван-дер-Ваальса. Определить также изменение температуры  $\Delta T$  в опыте Джоуля – Томсона с этими газами, если  $T = 290$  К, а давление понижается на  $|\Delta p| = 0,1$  атм.

Постоянные Ван-дер-Ваальса для указанных газов взять из справочника.

**4.6.** Предполагая, что газ подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса, найти уравнение кривой инверсии, т. е. такой кривой в плоскости  $V, T$ , при переходе через которую эффект Джоуля – Томсона меняет знак.

**4.7.** Предполагая, что газ подчиняется уравнению Дитеричи-I, найти уравнение кривой в плоскости  $V, T$ , при переходе через которую эффект Джоуля – Томсона меняет знак, т. е. найти уравнение кривой инверсии.

**4.8.** Показать, что в точке инверсии

$$C_p - C_v = V(\partial p / \partial T)_v.$$

**4.9.** Водород, воздух и углекислый газ в начальном состоянии были сильно сжаты до молярных объёмов  $V = 100 \text{ см}^3$ , а затем в процессе Джоуля – Томсона расширились до атмосферного давления. Предполагая, что газы подчиняются уравнению Ван-дер-Ваальса, найти изменение температуры  $T_2 - T_1$  в таком процессе. Постоянные Ван-дер-Ваальса, а также при необходимости другие величины взять из справочника.

**4.10.** Показать, что в общем случае у газа, подчиняющегося уравнению состояния Ван-дер-Ваальса, существуют две точки инверсии. Полученный результат проанализировать.

**4.11.** Найти магнетокалорический эффект  $(\partial T / \partial H)_S$  для веществ, подчиняющихся закону Кюри – Вейса:

$$\chi = k / (T - \theta),$$

где  $\theta$  – парамагнитная точка Кюри.

**4.12.** Доказать эквивалентность следующих формулировок третьего закона термодинамики: 1) при  $T \rightarrow 0 \text{ К}$  энтропия любой равновесной системы перестаёт зависеть от термодинамических параметров, принимая одно и то же для всех систем постоянное значение; 2)  $0 \text{ К}$  недостижим.

**4.13.** Давление и внутренняя энергия  $U$  идеального электронного газа, занимающего объём  $V$ , связаны соотношением  $pV = (2/3)U$ . Пользуясь этим, найти зависимость “нулевой энергии” электронного газа от концентрации электронов.

**4.14.** Показать, что при абсолютном нуле температуры максимальная работа  $A_{\max}$  равна тепловому эффекту  $\bar{Q}$ .

**4.15.** На опыте установлено, что при превращении ромбической серы в моноклиническую тепловой эффект зависит от температуры согласно закону

$$\bar{Q} = \bar{Q}_0 + \beta T^2 = 50,4 + 3,69 \cdot 10^{-4} T^2.$$

Определить температуру, при которой ромбическая сера превращается в моноклиническую.

**4.16.** Молярные теплоёмкости  $C_p$  алмаза, графита и меди при атмосферном давлении имеют следующие значения:

### Зависимость молярных теплоёмкостей $C_p$ (кал/моль·К) от температуры

Вещество	Температура, К											
	20	30	40	50	60	70	80	90	150	200	250	300
Алмаз	–	–	–	–	–	–	–	0,01	0,33	0,6	1,0	1,5
Графит	0,02	0,06	0,1	0,14	0,18	0,24	0,3	0,33	0,77	1,2	1,4	2,05
Медь	0,1	0,4	0,8	1,4	1,94	2,5	3,0	3,3	5,0	5,4	5,7	5,9

Вычислить энтропии этих веществ при  $T = 300$  К .

**4.17.** Показать, что по третьему закону термодинамики закон Кюри для парамагнетиков ( $\chi = k/T$ ) до сколь угодно низких температур несправедлив.

**4.18.** Для двух фаз однокомпонентной системы известны свободные энергии  $F'$  и  $F''$  как функции характеристических переменных  $T$  и  $V$ . Показать, что равновесные объёмы фаз при заданной температуре  $T$  можно определить, проводя общую касательную к кривым  $F'(V)$  и  $F''(V)$ . Полученный результат проанализировать.

**4.19.** Пользуясь правилом Гиббса, показать, что система, состоящая из кристаллов  $NaCl$ , находящихся в водном растворе той же соли, при наличии льда и пара над раствором может находиться в равновесии. Можно ли при этом менять температуру?

**4.20.** В соляных озёрах находится водный раствор сульфата натрия и хлористого натрия. Считая эту систему равновесной, определить число фаз  $n$ , число компонентов  $k$  и число термодинамических степеней свободы  $f$ .

**4.21.** Найти число термодинамических степеней свободы системы, состоящей из раствора сахара в воде и керосине при наличии льда и пара.

**4.22.** В закрытом сосуде объёмом  $V = 5 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup> находится 1 кг воды при температуре 100°C. Пространство над водой занято насыщенным паром воды (воздух откачан). Найти увеличение массы насыщенного пара  $\Delta m$  при повышении температуры на 1 К. Пар можно считать идеальным газом, а  $\lambda = 2,3 \cdot 10^6$  Дж/кг.

**4.23.** Определить, как зависит удельный объём пара от температуры для процесса, при котором пар всё время остаётся в равновесии с жидкостью, т. е. вдоль кривой равновесия жидкости и её пара.

**4.24.** Пользуясь уравнением Клапейрона – Клаузиуса, получить зависимость молярной теплоты перехода из одной фазы в другую от температуры. Изменения молярной теплоёмкости  $\Delta C_p$  и молярного объёма  $\Delta v$  считать известными.

**4.25.** Показать, что изменение молярной теплоты парообразования в зависимости от температуры равно разности молярных теплоёмкостей при постоянном давлении пара и жидкости. Пар считать идеальным газом.

**4.26.** Под каким давлением будет кипеть вода при температуре  $95^{\circ}\text{C}$ ? Удельную теплоту испарения воды в интервале температур ( $95 - 100^{\circ}\text{C}$ ) считать постоянной и равной  $539$  ккал/г.

**4.27.** Найти упругость водяного пара надо льдом при температурах  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ , если известно, что упругость водного пара надо льдом при  $0^{\circ}\text{C}$   $p_0$  равна  $4,58$  мм рт. ст., теплота плавления льда при  $0^{\circ}\text{C}$  равна  $80$  ккал/кг, а теплота испарения воды при той же температуре составляет  $596$  ккал/г.

**4.28.** Определить удельный объём водяного пара  $v^n$  при температуре  $100^{\circ}\text{C}$  и нормальном давлении, если известно, что при давлении  $735,5$  мм рт. ст. температура кипения воды равна  $99,1^{\circ}\text{C}$ . Удельная теплота парообразования при  $100^{\circ}\text{C}$  равна  $539$  ккал/кг.

**4.29.** Нафталин плавится при температуре  $80,1^{\circ}\text{C}$ , его молярная теплота плавления равна  $4563$  ккал/моль, а увеличение объёма при плавлении составляет  $18,7$  см<sup>3</sup> / моль. Найти изменение температуры плавления в зависимости от давления.

### Контрольные вопросы

1. Дать определение эффекта Джоуля – Томсона.
2. Когда эффект Джоуля – Томсона называют дифференциальным, а когда интегральным?
3. Является ли процесс Джоуля – Томсона обратимым?
4. Имеет ли место эффект Джоуля – Томсона для идеального газа?
5. Чем определяется эффект Джоуля – Томсона для не очень плотного газа Ван-дер-Ваальса?
6. Когда в эффекте Джоуля – Томсона газ Ван-дер-Ваальса охлаждается, а когда нагревается?
7. Когда газ Ван-дер-Ваальса ведёт себя в процессе Джоуля – Томсона как идеальный газ?
8. Дать определение температуры инверсии, инверсионной кривой.
9. В какой области для большинства газов находится нижняя точка инверсии, верхняя точка инверсии?
10. Перечислить известные вам методы охлаждения газа. Кратко охарактеризовать их.
11. Дать определение магнетокалорического эффекта.
12. Записать известные вам формулировки третьего закона термодинамики.
13. Дать энтропийную формулировку третьего закона термодинамики.
14. Перечислить основные следствия третьего закона термодинамики.
15. Назвать известные вам области применения третьего закона термодинамики.

16. Как ведут себя теплоёмкости при  $T \rightarrow 0 \text{ K}$ ?
17. Дать определение фазы.
18. Сколько фаз может одновременно находиться в равновесии в жидком состоянии, в газообразном?
19. Дать определение компонента. Привести примеры для физических и химических систем.
20. Сформулировать правило фаз Гиббса.
21. Каково максимальное число фаз, которые могут одновременно находиться в равновесии в случае однокомпонентной системы, двухкомпонентной (двойной), трёхкомпонентной (тройной, тернарной) системы?
22. Какова вариантность (число степеней свободы) системы, состоящей из воды и соли: а) при наличии одной фазы (раствора); б) при наличии четырёх фаз (водного раствора, кристаллов соли, льда и пара)?
23. Дать определение фазового перехода.
24. В чём суть классификации фазовых переходов по Эренфесту?
25. Какие термодинамические величины меняются при фазовых переходах первого рода, второго рода?
26. Перечислить области применения уравнения Клапейрона – Клаузиуса.
27. Для каких веществ точка плавления с увеличением давления понижается? Для каких повышается?
28. Какие переходы называются критическими?

## ОТВЕТЫ И РЕШЕНИЯ

### ГЛАВА I

**1.1.**  $V_k = 3b$ ,  $p_k^2 = Ra/216b^3$ ,  $T_k^2 = 8a/27Rb$ .

**1.2.** Из уравнения Дитеричи-I:  $V_k = 2b$ ,  $p_k = a/4e^2b^2$ ,  $T_k = a/4Rb$ ;  $s_k = e^2/2 = 3.695$ , что очень хорошо согласуется с опытом.

Из уравнения Дитеричи-II:  $V_k = 4b$ ,  $p_k = a/4(4b)^{5/3}$ ,  $T_k = 15ab/4R(4b)^{5/3}$ ;  $s_k = 3.75$ , что хуже согласуется с опытом, чем уравнение Дитеричи-I.

**1.3.**  $\pi = p/p_k = 2,666\dots$  Указание: воспользоваться приведённым уравнением Ван-дер-Ваальса.

**1.4.** Дитеричи-I:  $\pi(2\varphi - 1) = \tau e^{2\left(1 - \frac{1}{\tau\varphi}\right)}$ ;

Дитеричи-II:  $\left(\pi + \frac{4}{\varphi^{5/3}}\right)(4\varphi - 1) = 15\tau$ .

**1.5.**  $T_B = a/Rb$ .

**1.6.**  $V_k = 2c + 3b$ ;  $p_k^2 = \frac{Ra}{216(b+c)^3}$ ;  $T_k^2 = \frac{8a}{27R(b+c)}$ .

**1.7.** Указание: воспользоваться термическим уравнением состояния  $X=X(x,T)$ , записав его в дифференциальном виде  $dX=(\partial X/\partial x)_T dx + (\partial X/\partial T)_x dT$  и приравняв  $dX = 0$  при  $X = \text{const}$ . Откуда можно выразить  $(\partial x/\partial T)_X$  через две другие частные производные.

**1.8.** Решается аналогично задаче 1.7. Ответ:  $\alpha = p\gamma/\varepsilon$ .

**1.9.** Для простой системы  $U = U(T, V)$ ;  $\delta A = pdV$ ;

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

Условие взаимности  $\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]$  не выполняется, так как  $(\partial p/\partial T)_V \neq 0$  (см. пример 1.4).

$$1.10. \text{ а) } A_T = \int_{V_1}^{V_2} p dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1};$$

$$\text{б) } A_T = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + \frac{a}{V_2} - \frac{a}{V_1}.$$

$$1.11. A_T = RT \ln \frac{V_2 - AT + B}{V_1 - AT + B}.$$

$$1.12. A_T = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = 2,08 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

Так как внутренняя энергия идеального газа, зависящая только от температуры  $U = U(T)$ , не может изменяться при изотермическом процессе, то работа газа совершается за счёт тепла, полученного от внешних тел.

**1.13.** При изобарическом расширении идеального газа  $A = p \Delta V = R \Delta T$  (см. пример 1.5). Из уравнения первого закона термодинамики для идеального газа (пример 1.6) получим  $Q_p = \Delta U + A = C_V \Delta T + R \Delta T = (C_V + R) \Delta T$ , откуда  $\Delta T = Q_p / (C_V + R) = 500/7 = 71,4 \text{ К}$ ;  $A = R \Delta T = 142,8 \text{ кал}$ .

**1.14.** Для идеального газа  $\Delta U = C_V \Delta T$ . При изобарическом процессе  $Q_p = C_p \Delta T$  (см. пример 1.13). Тогда  $\Delta U / Q_p = C_V / C_p = 1/\gamma$ . Следовательно,  $\Delta U = Q_p / \gamma = (5/7) Q_p$ .

$$1.15. \Delta T = (\mu A) / (mR) = (AT_0) / (p_0 V_0) \approx 58 \text{ К.}$$

**1.16.** После смешения устанавливаются равновесные давление  $p_1 < p < p_2$  и температура  $T_1 < T < T_2$ . Равновесную температуру находим с помощью первого закона термодинамики  $\Delta U = -A = 0$ ,

$$5 \nu_1 (T - T_1) + 3 \nu_2 (T - T_2) = 0.$$

Откуда

$$T = \frac{5 \nu_1 T_1 + 3 \nu_2 T_2}{5 \nu_1 + 3 \nu_2} = \frac{5 p_1 V_1 + 3 p_2 V_2}{5 p_1 V_1 / T_1 + 3 p_2 V_2 / T_2} = 352 \text{ К} = 79^\circ \text{ С.}$$

Равновесное давление смеси находим из уравнения состояния смеси газов:

$$p(V_1 + V_2) = (\nu_1 + \nu_2) RT.$$

Откуда

$$p = \frac{T}{V_1 + V_2} \left( \frac{p_1 V_1}{T_1} + \frac{p_2 V_2}{T_2} \right) = 1,23 \text{ атм.}$$

$$1.17. V_2 / V_1 = 1,4.$$

$$1.18. \Delta U = 213 \text{ кДж.}$$

$$1.19. A \approx 3 \cdot 10^3 \text{ кДж, } Q = 9702 \text{ ккал.}$$

**1.20.** Из соотношений (1.9) и (1.10) получаем:

$$а) \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0; C_p - C_v = p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = p \frac{R}{p} = R;$$

$$б) \text{ из уравнения Ван-дер-Ваальса } p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}; \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}.$$

Используя задачу 1.7, можно связать частные производные по формуле

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

Тогда

$$C_p - C_v = l \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{RT}{V-b} \cdot \frac{R/(V-b)}{-\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}}.$$

После соответствующих преобразований получим

$$C_p - C_v = \frac{R}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}}.$$

$$1.21. l = p, h = -V.$$

1.22. Из соотношения (1.10) видно, что  $C_p = C_v$  или  $C_p - C_v = 0$ , если  $l = 0$  или  $(\partial V / \partial T)_p = 0$ . Известно, что вода при  $p = \text{const}$  достигает максимальной плотности при температуре  $4^\circ\text{C}$ , т. е. при этих условиях  $(\partial V / \partial T)_p = 0$ .

1.23. Указание: термическое уравнение состояния идеального газа следует взять в дифференциальном виде:

$$pdV + Vdp = RdT. \quad (а)$$

С другой стороны, из первого закона термодинамики для адиабаты  $dU = -dA$ , откуда для идеального газа

$$C_v dT = -pdV. \quad (б)$$

Решив совместно уравнения (а) и (в) и заменив  $C_v + R = C_p$ , получим

$$pC_p dV + VC_v dp = 0.$$

Разделив переменные и проинтегрировав, получим  $pV^\gamma = \text{const}$ , где  $\gamma = C_p / C_v$ . Это же уравнение адиабаты идеального газа легко можно получить из уравнения политропы (1.20) как частный случай при  $C = 0$ .

$$1.24. C = C_v / 3; p = aT^2, \text{ где } a = \text{const}.$$

1.25.  $C = (\gamma + 1) \cdot C_v / 2$ ;  $A = a / 2 (V_2^2 - V_1^2) > 0$ ;  $Q > 0$ , т. е. теплота должна подводиться при этом процессе.

1.26. а)  $C > 0$ , т. е. температура газа при его расширении (подводится теплота) увеличивается. При этом  $(1/3)Q = \Delta U$ ,  $(2/3)Q = A$ ;

б)  $C < 0$ , т. е. температура уменьшается, убыль внутренней энергии –  $\Delta U = 3Q$ ,  $A = 4Q$ ;

в)  $C > 0$ ,  $\Delta U = 5Q$ ,  $A = -4Q$ ;

**1.27.** Указание: удельные теплоёмкости воздуха  $C_V = 5/29 = 0,17 \text{ Кал/г}\cdot\text{К}$ ;  $C_p = 7/29 = 0,24 \text{ Кал/г}\cdot\text{К}$ .

Тогда  $n = (C_p - C)/(C_V - C) = 1,03$ . Кривая, изображающая политропу, пройдёт чуть ниже изотермы.

**1.28.** Выразим давление как функцию от объёма из уравнения изотермы  $p = RT/V$  и адиабаты  $p = C/V^\gamma$ , где  $C = \text{const}$ ,  $\gamma = (C_p/C_V) > 1$ . Для сравнения наклонов этих кривых (см. рис. 1.2) вычислим производные

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{V^2} = -p/V,$$

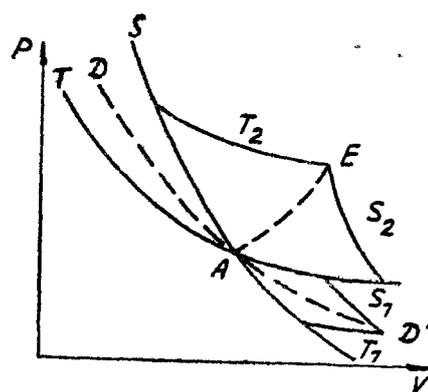
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{ад}} = -C\gamma V^{-(\gamma+1)} = -\gamma p/V.$$

Так как  $\gamma > 1$ , то  $|(\partial p/\partial V)_{\text{ад}}| > |(\partial p/\partial V)_T|$ , т.е. адиабата круче изотермы. Из выражения (1.15) получим для адиабатического процесса  $C_V dT + l dV = 0$ . Откуда  $dT = -(l/C_V)dV$ . Адиабата совпадает с изотермой, если  $-(l/C_V)dV = 0$ , т.е. если  $l = 0$  или  $C_V \rightarrow \infty$ .

В точке пересечения  $A$  (см. рис. 1.2), согласно выражению (1.10), выполняется равенство  $C_p = C_V$  при  $l = 0$ .

В логарифмической системе координат  $\lg p - \lg V$  все политропы (адиабаты и изотермы) изображаются прямыми, наклон которых зависит от  $n$ . Для изотермы  $n = 1$ , т.е. прямая под углом  $45^\circ$ , для адиабаты  $n = \gamma = C_p/C_V = 1,4$  (для двухатомных идеальных газов), соответствующий угол наклона  $\alpha = 54^\circ 28'$ . Две прямые всегда пересекаются в одной точке.

**1.29.** Пусть процесс изображается политропой  $AD'$  (см. рисунок). Проведём через  $D'$  адиабату  $S_1$  и изотерму  $T_1$ . Изотерма  $T$  лежит на диаграмме  $p, V$  выше изотермы  $T_1$  и поэтому, как следует из уравнения состояния  $pV = RT$ , ей соответствует более высокая температура. Из уравнения адиабаты  $pV^\gamma = C$  следует, что более высокой адиабате соответствует большее значение постоянной  $C$ . Кроме того, по первому закону для идеального газа  $\delta Q = C_V dT + p dV$ .



Подставляя сюда  $dT = (1/R)(pdV + Vdp)$ , получим

$$R\delta Q = C_V V dT + C_p p dV = C_V p V [(dp/p) + \gamma(dV/V)] = C_V p V d[\ln(pV^\gamma)] = C_V p V d(\ln C).$$

Откуда видно, что переход к более высокой адиабате ( $C$  растёт) сопровождается поглощением теплоты  $\delta Q > 0$ . Таким образом, при

политропическом процессе  $AD'$ , когда  $\delta Q > 0$ ,  $dT < 0$ , так как  $T_1 < T$  и, следовательно,  $C = \delta Q / dT < 0$ .

При процессе, изображаемом кривой  $AE$ , происходит поглощение теплоты и повышение температуры, так как  $T_2 > T$  и  $S_2 > S$  (см. рисунок). Следовательно, процесс  $AE$  происходит при положительной теплоёмкости  $C > 0$ .

$$1.30. A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{const}{V^n} dV = \frac{const}{n-1} \left( \frac{1}{V_1^{n-1}} - \frac{1}{V_2^{n-1}} \right) = \frac{p_1 V_1^n}{n-1} \left( \frac{1}{V_1^{n-1}} - \frac{1}{V_2^{n-1}} \right).$$

Так как  $\frac{C_V}{C} = \frac{\Delta U}{Q} = \frac{n-1}{n-\gamma}$  (см. пример 1.12), то  $\Delta U = \frac{n-1}{n-\gamma} Q$ . Согласно

первому закону термодинамики  $Q = \Delta U + A$ . Откуда

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

$$1.31. n = 1,26: A = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-n} = 1884,5 \text{ кДж};$$

$$Q = \frac{n-\gamma}{1-\gamma} A = 659,6 \text{ кДж};$$

$$\Delta U = -1225 \text{ кДж}.$$

1.32. Указание: доказательство аналогичное представленному в примере 1.13. Следует выбрать за термодинамическую силу намагниченность  $X = M$ , за координату (внешний параметр) – напряжённость магнитного поля  $x = H$ . При этом работа  $MdH$  учитывает взаимодействие магнетика с полем.

1.34. Указание: воспользоваться соотношением (1.6), выбрав  $X = -H$ ,  $x = M$ , чтобы исключить взаимодействие магнетика с полем. При этом элементарная работа  $\delta A = -HdM$  является работой чистого намагничивания, внутренняя энергия в выражении первого закона  $\delta Q = dU_c - HdM$  является собственной внутренней энергией самого парамагнетика.

$$\text{Ответ: } C_{p,H} - C_{p,M} = kH^2/T^2.$$

1.35. С помощью первого закона термодинамики и соотношения (1.12) получаем уравнение адиабаты для любой простой системы в переменных  $X, x$ :

$$\left( \frac{\partial T}{\partial X} \right)_x dX + \frac{C_X}{C_x} \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_X dx = 0.$$

Аналогично предыдущей задаче 1.34 выбираем  $X = -H$ ,  $x = M$ . Обозначая  $C_H/C_M = \gamma$ , получим дифференциальное уравнение

$$\left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_M dH + \gamma \left( \frac{\partial T}{\partial M} \right)_H dM = 0.$$

Используя термическое уравнение состояния  $T=AH/M$ , вычислим производные  $(\partial T/\partial H)_M = A/M$ ,  $(\partial T/\partial M)_H = -AH/M^2$ .

Тогда дифференциальное уравнение адиабаты имеет вид

$$dH/H = \gamma dM/M.$$

Откуда, проинтегрировав, получим  $HM^{-\gamma} = \text{const}$ .

**1.37.** Будем считать процесс распространения звука слабонеравновесным и адиабатическим процессом, так как быстрота сжатия и разрежения упругой среды так велика, что за время периода не успевает произойти теплообмен. Согласно примеру 1.13  $\varepsilon_{\text{ад}}/\varepsilon_T = \gamma$ , где  $\varepsilon_{\text{ад}} = -V(\partial p/\partial V)_{\text{ад}}$ ,  $\varepsilon_T = -V(\partial p/\partial V)_T$ . Тогда скорость звука

$$v = \sqrt{\varepsilon_{\text{ад}}/\rho} = \sqrt{(\partial p/\partial \rho)_{\text{ад}}} = \sqrt{\gamma \varepsilon_T/\rho} = V \sqrt{-\frac{\gamma}{\mu} (\partial p/\partial V)_T}.$$

В случае 1 моля идеального газа из термического уравнения состояния  $pV=RT$  находим производную  $(\partial p/\partial V)_T = -RT/V^2$ . Тогда скорость звука в идеальном газе  $v = \sqrt{\frac{\gamma RT}{\mu}}$ , где  $\mu$  – молярная масса.

Принимая для воздуха  $\gamma = 1,4$ , получим при  $0^\circ\text{C}$   $v = 331,6$  м/с, что согласуется с результатами опытов.

**1.38.** Предполагая, что магнитное тело не деформируется в процессе намагничивания, запишем первый закон термодинамики для магнетика во внешнем магнитном поле напряжённостью  $H$  в виде

$$\delta Q = dU_c - HdM,$$

где  $M$  – намагничённость,  $U_c$  – собственная внутренняя энергия магнетика (при этом энергия взаимодействия магнетика с полем не учитывается).

**1.39.** Пользуясь методом последовательных приближений, выразим объём из уравнения Ван-дер-Ваальса:

в первом приближении  $V_1 = RT/p \approx 0,25$  м<sup>3</sup>/кмоль; во втором приближении

$V_2 = \frac{RT}{p + a/V_1^2} + b \approx 0,238$  м<sup>3</sup>/кмоль. Повторяя подобную операцию, находим

$V_4 = V_5 = 0,232$  м<sup>3</sup>/кмоль.

**1.40.**  $v \approx 0,98$  м<sup>3</sup>/кмоль. Указание: уравнение Ван-дер-Ваальса для газа, содержащего  $\nu$  киломолей, записывается в виде формулы

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

Использовать метод последовательных приближений или метод Ньютона – Рафсона нахождения корней многочлена третьей степени.

**1.41.** При  $V \gg V_\kappa$  уравнение Ван-дер-Ваальса в приведённых переменных (см. пример 1.2) принимает вид  $3\varphi^3 - \pi \approx 8\tau$ , что равносильно уравнению состояния идеального газа.

**1.42. Решение.** Пользуясь уравнением состояния  $pV = RT$  и имея в виду, что  $p_1 = p_2$  (равновесие), получаем:

$$\begin{aligned} dQ &= dQ_1 + dQ_2 = C_{V_1} dT_1 + p dV_1 + C_{V_2} dT_2 + p dV_2 = \\ &= (C_{V_1} + R) dT_1 + (C_{V_2} + R) dT_2 - \frac{R}{p} (T_1 + T_2) dp. \end{aligned}$$

Применим к этой линейной дифференциальной форме условие существования интегрирующего множителя:

$$X_1 \left( \frac{\partial X_3}{\partial x_2} - \frac{\partial X_2}{\partial x_3} \right) + X_2 \left( \frac{\partial X_1}{\partial x_3} - \frac{\partial X_3}{\partial x_1} \right) + X_3 \left( \frac{\partial X_2}{\partial x_1} - \frac{\partial X_1}{\partial x_2} \right) = 0, \quad (*)$$

где  $x_1 = T_1$ ,  $x_2 = T_2$ ,  $x_3 = p$ ,  $X_1 = (C_{V_1} + R)$ ,

$$X_2 = (C_{V_2} + R), \quad X_3 = - \frac{R}{p} (T_1 + T_2).$$

Легко видеть, что условие (\*) не выполняется, так как левая часть этого уравнения оказывается равной  $\frac{R}{p} (C_{V_2} - C_{V_1})$ , что по условию не равно нулю.

$$1.43. \quad \gamma = \frac{5\nu_1 + 7\nu_2 + 8\nu_3}{3\nu_1 + 5\nu_2 + 6\nu_3}.$$

$$1.44. \quad \Delta U = \frac{R}{\gamma - 1} \Delta T.$$

$$1.45. \quad \nu = V \sqrt{\frac{\gamma}{\mu} \left[ \frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3} \right]}, \text{ где } \mu - \text{ молекулярный вес.}$$

Указание: использовать решение задачи 1.37.

## ГЛАВА II

**2.1.** При адиабатическом расширении в вакуум газ не совершает работы и не обменивается теплом с окружением ( $\delta A = \delta Q = 0$ ). По первому закону  $dU = 0$  и изменения его температуры не происходит. Изменение энтропии в этом процессе, согласно (2.13), имеет вид

$$\Delta S = S(T, V_2) - S(T, V_1) = \nu R \ln(V_2/V_1),$$

откуда вытекает, что  $\Delta S > 0$ , так как  $V_2 > V_1$ . Согласно второму закону термодинамики, такой процесс является необратимым.

**2.2.** Целесообразно записать выражения для внутренней энергии газа и энтропии (2.12) в переменных  $p$ ,  $V$ :

$$U = (C_V/R) pV + U_0 = [1/(\gamma - 1)] pV + U_0,$$

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

Тогда запишем их изменения в процессе:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = [1/(\gamma - 1)](p_2 V_2 - p_1 V_1),$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_p \ln(V_2/V_1) + C_v \ln(p_2/p_1).$$

Из уравнения политропы в переменных  $p, V$  имеем

$$\frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1}, \quad \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-n},$$

поэтому

$$\Delta U = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1} - 1 \right], \quad \Delta S = (C_p - n C_v) \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

В изотермическом процессе  $n = 1$ ,

$$(\Delta U)_T = 0, \quad (\Delta S)_T = R \ln(V_2/V_1).$$

При адиабатическом процессе  $n = \gamma$ ,

$$(\Delta U)_Q = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} - 1 \right], \quad (\Delta S)_Q = 0.$$

2.3. Из формул Кирхгофа (2.15), (2.17) следует

$$(\Delta S)_p / (\Delta S)_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \Big/ \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT = \gamma.$$

$$2.4. \quad \Delta U = -\frac{3}{2} p_1 V_1 \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^2\right) = -645 \text{ кал/моль},$$

$$\Delta S = -2R \ln \frac{V_2}{V_1} = -4 \text{ кал/(моль град)}, \quad Q = -p_1 V_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^2 \approx -417 \text{ кал/моль}.$$

2.5. Используя (2.14) и расписывая дифференциал внутренней энергии в переменных  $T, V$ , имеем

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_v dT + \left[ T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV = C_v dT + \frac{a}{V^2} dV.$$

Интегрируя это выражение, находим

$$U = \int_0^T C_v dT - \frac{a}{V} + U_0, \quad (U = \text{const}).$$

Из уравнения (2.11) для дифференциала энтропии найдём

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} = \frac{C_v}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV = \frac{C_v}{T} dT + \frac{C_p - C_v}{V-b} dV$$

или

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V - b} = 0,$$

откуда следует  $T(V - b)^{(R/C_V)} = \text{const}$ .

При адиабатическом расширении в вакуум (необратимом!)  $U = \text{const}$ , откуда следует

$$T_2 - T_1 = \frac{a}{C_V} \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right).$$

**2.6.** С учётом (2.14) и уравнения Ван-дер-Ваальса имеем

$$\left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V = 0.$$

**2.7.** Пусть  $U$  – внутренняя энергия и  $S$  – энтропия излучения в объёме  $V$ . Тогда

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV = \frac{1}{T} d(\sigma T^4 V) + \frac{1}{3} \sigma T^3 dV = \\ &= 4\sigma T^2 V dT + \frac{4}{3} \sigma T^3 dV = d\left(\frac{4}{3} \sigma T^3 V\right), \\ S &= \frac{4}{3} \sigma T^3 V + \text{const} \end{aligned}$$

Для адиабатического процесса  $S = \text{const}$ , следовательно или  $T^3 V = \text{const}$ , или  $pV^{4/3} = \text{const}$ .

**2.8.** Запишем энтропию системы до смешения согласно (2.13):

$$S_1 = S_{H_2} + S_{He} = \nu_1 \left( \frac{5}{2} R \ln T_1 + R \ln \frac{V}{\nu_1} + S_{0H_2} \right) + \nu_2 \left( \frac{3}{2} R \ln T_2 + R \ln \frac{V}{\nu_2} + S_{0He} \right),$$

где  $\nu_1 = p_1 V / (RT_1) = 0,0402$ ,  $C_V = (5/2)R$  – число молей и теплоёмкость водорода,  $\nu_2 = p_2 V / (RT_2) = 0,0948$ ,  $C_V = (3/2)R$  – число молей и теплоёмкость гелия. После адиабатического смешения энтропия смеси примет вид

$$\begin{aligned} S_2 &= \nu_1 \left( \frac{5}{2} R \ln T + R \ln \frac{2V}{\nu_1} + S_{0H_2} \right) + \nu_2 \left( \frac{3}{2} R \ln T + R \ln \frac{2V}{\nu_2} + S_{0He} \right) = \\ &= \frac{R}{2} (5\nu_1 + 3\nu_2) \ln T + \nu_1 R \ln \frac{V}{\nu_1} + \nu_2 R \ln \frac{V}{\nu_2} + R(\nu_1 + \nu_2) \ln 2 + \nu_1 S_{0H_2} + \nu_2 S_{0He}, \end{aligned}$$

где  $T = (5\nu_1 T_1 + 3\nu_2 T_2) / (5\nu_1 + 3\nu_2)$  – температура смеси (см. задачу (1.16)), тогда изменение энтропии

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{R}{2}(5\nu_1 + 3\nu_2) \ln \frac{5\nu_1 T_1 + 3\nu_2 T_2}{5\nu_1 + 3\nu_2} - \frac{R}{2}(5\nu_1 \ln T_1 + 3\nu_2 \ln T_2) + \\ + R(\nu_1 + \nu_2) \ln 2 = 0,16.$$

**2.9.**  $\Delta S = 63$  кал/град.

**2.10.** Одно из возможных решений: расписывая дифференциал энтропии в переменных  $T$ ,  $p$  и пользуясь результатом задачи 2.13 а и соотношением Максвелла  $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$  (см. главу III), находим

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = \frac{C_p}{T} dT - \alpha V_0 dp,$$

откуда

$$S = C_p \ln T - \alpha V_0 p + S_0 \quad (S_0 = \text{const}).$$

**2.11.** С помощью соотношения (2.14) объединённое уравнение (2.11) легко преобразуется к равенству

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \frac{p}{T} dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV,$$

откуда интегрированием получаем:

$$S = C_V \ln T + \alpha p_0 V + S_0 \quad (S_0 = \text{const}).$$

**2.12.** Подставляя в (2.11) выражение для энтальпии  $H = U + pV$ , имеем

$$dS = \frac{1}{T} (dH - V dp).$$

Ход дальнейших рассуждений аналогичен примеру 2.2.

**2.13.** а) согласно определению  $C_V = (\delta Q)_V / dT$ , откуда с помощью второго закона термодинамики  $\delta Q = T dS$ , получаем  $C_V = T(\partial S/\partial T)_V$ . Аналогичным образом находим  $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$ .

б) см. пример 2.8.

**2.14.** Разберите пример 2.4. В данном примере рассуждать можно следующим образом: внутренняя энергия газа в объёме  $V$  равна  $U = U(T)V$ . Подставляя это выражение в (2.14) и учитывая термическое уравнение состояния, получим

$$U(T) = \frac{1}{3} T \frac{dU(T)}{dT} - \frac{U(T)}{3}.$$

Отсюда  $\frac{dU(T)}{U(T)} = 4 \frac{dT}{T}$ .

Интегрируя, находим  $U(T) = aT^4$  ( $a = \text{const}$ ), т. е. плотность энергии газа пропорциональна четвёртой степени температуры. Таким газом является поле теплового излучения.

**2.15.** С помощью выражения (2.14) выражение дифференциала внутренней энергии при постоянной температуре записываем в виде

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

Используя термическое уравнение состояния, находим:

а)  $U(V) = -\frac{2a}{TV} + \text{const} ;$

б)  $U(V) = -\frac{2a}{T(V+c)} + \text{const};$

в)  $U(V) = \int \frac{a \cdot \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right)}{V(V-b)} dV + \text{const}.$

**2.16.** См. пример 2.9.

$$C_p - C_V \approx R \left( 1 + \frac{4a}{RT^2V} \right).$$

**2.17.** Из соотношения  $M = \chi H$  и закона Кюри получаем  $\chi = C/T$ ,  $M = CH/T$ . Согласно формуле (2.23) для магнетика ( $X = -H$ ,  $x = M$ ) получаем  $-T(\partial H/\partial T)_M = (\partial U/\partial M)_T - H$ . Но  $(\partial H/\partial T)_M = M/C$ , поэтому  $(\partial U/\partial M)_T = 0$ , т. е. внутренняя энергия парамагнетика, подчиняющегося закону Кюри, не зависит от намагничивания  $M$  (или от магнитного поля  $H$ ), а зависит только от температуры. Такой парамагнетик называется идеальным.

**2.18.**  $\delta Q = TdS$ , где  $S$  – энтропия единицы объёма диэлектрика. По первому закону термодинамики имеем  $\delta Q = dU - EdP$ . С другой стороны,

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_T dE + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_E dT .$$

Приравнявая вторые смешанные производные,  $\frac{\partial^2 S}{\partial E \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial E}$ ,

получаем  $\left( \frac{\partial U}{\partial E} \right)_T = E \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_T + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E .$

Тогда

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_E dT + \left[ E \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_T + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E \right] dE .$$

Интегрируя это выражение, находим

$$U(T, E) = \int_0^E \left[ E \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_T + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E \right] dE + U(0, T),$$

где  $U(0, T)$  – плотность внутренней энергии диэлектрика в отсутствии электрического поля.

**2.19.** Полагая  $x = D$  и  $X = -\frac{1}{4\pi} E$ , получаем:

$$C_E - C_D = -\frac{1}{4\pi} T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_D \left( \frac{\partial D}{\partial T} \right)_E.$$

Но

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_D = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{D}{\varepsilon} \right)_D = -\frac{E}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}; \quad \left( \frac{\partial D}{\partial T} \right)_E = E \frac{\partial \varepsilon}{\partial T},$$

поэтому

$$C_E - C_D = \frac{TE^2}{4\pi\varepsilon} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)^2 > 0$$

и, следовательно,  $C_E > C_D$ .

**2.20.** Рассмотрим одно из возможных доказательств. Покажем, что если нарушается принцип Каратеодори, то формулировка Томсона тоже нарушается. Предположим, что переход термически однородной системы из состояния 1 в состояние 2 (см. рисунок) происходит изотермически с поглощением тепла  $Q_1 > 0$ . Из первого закона следует, что  $Q_1 = U_2 - U_1 - A$ , где  $U_1$  и  $U_2$  – внутренняя энергия в состояниях 1 и 2,  $A$  – работа, совершаемая над системой. Теперь адиабатически переведем систему из состояния 2 в исходное состояние 1. Для этого процесса по первому закону  $U_1 - U_2 - A' = 0$ , где  $A'$  – работа, совершаемая над системой в этом процессе. Для замкнутого процесса  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ , складывая предыдущие равенства, получим:



$$Q_1 = -(A + A'). \quad (*)$$

Следовательно, в рассмотренном цикле система поглощает тепло и совершает эквивалентное количество работы, что является нарушением формулировки Томсона.

Если в процессе  $1 \rightarrow 2$   $Q_1 < 0$ , то, проводя цикл  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$  в обратном направлении, опять приходим к противоречию (\*).

**2.21.** См. пример 2.11.

**2.22.**  $\eta = (T_1 - T_2)/T_1$ .

**2.23.** Из формулы (2.9) следует, что влияние изменения температур  $T_1$  и  $T_2$  на значение КПД цикла Карно различно:

$$\frac{\partial \eta}{\partial T_1} = \frac{T_2}{T_1^2}, \quad \frac{\partial \eta}{\partial T_2} = -\frac{1}{T_1} = -\frac{T_1}{T_1^2},$$

и так как  $T_1 > T_2$ , то  $\left| \frac{\partial \eta}{\partial T_1} \right| < \left| \frac{\partial \eta}{\partial T_2} \right|$ . Таким образом, изменение температуры нагревателя в меньшей степени влияет на изменение КПД цикла Карно, чем изменение температуры холодильника.

**2.24.**  $Q = (1 - \eta) A / \eta, \quad Q_2 = 15 \text{ кДж.}$

**2.25.** Работы и теплоты, которыми обменивается с окружением газ на отдельных участках цикла (см. рис. 2.8, а), имеют вид

$$Q_{12} = 0, \quad A_{12} = C_V (T_1 - T_2) < 0, \quad Q_{23} = C_V (T_3 - T_2) > 0, \quad A_{23} = 0,$$

$$Q_{34} = 0, \quad A_{34} = C_V (T_3 - T_4) > 0, \quad Q_{41} = C_V (T_1 - T_4) < 0, \quad A_{41} = 0.$$

В обозначениях формулы (2.8) полная работа, совершаемая газом, равна разности работы, совершённой газом в процессе  $3 \rightarrow 4$ , и работы, совершённой над газом в процессе  $1 \rightarrow 2$ , т.е.  $A = C_V [(T_3 - T_2) + (T_1 - T_4)]$ , получаемое тепло  $Q_1 = Q_{23} = C_V (T_3 - T_2)$ . КПД принимает следующий вид:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_3 - T_2 - T_4 + T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}.$$

Из уравнения адиабаты  $TV^{\gamma-1} = \text{const}$  имеем  $T_3 V_2^{\gamma-1} = T_4 V_1^{\gamma-1}$  и  $T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$ . Поэтому

$$\frac{T_4}{T_3} = \frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}.$$

Следовательно,  $\eta = 1 - (V_2 / V_1)^{\gamma-1}$ .

Решения задач 2.25 б, в производится по такой же схеме.

**2.26.** Применим к данному циклу второй закон термодинамики:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} + \int_4^1 \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Вычисляя каждый из интегралов, перепишем это равенство в виде

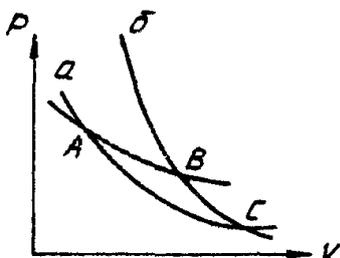
$$C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + C_V \ln \frac{T_3}{T_2} + C_p \ln \frac{T_4}{T_3} + C_V \ln \frac{T_1}{T_4} = (C_p - C_V) \ln \frac{T_2 T_4}{T_1 T_3} = 0.$$

Так как  $C_p - C_V \neq 0$ , следовательно,  $T_1 T_3 = T_2 T_4$ .

**2.27.** См. решение задачи 2.26.

**2.28.** а)  $\eta = (T_1 - T_2) / (T_1 + T_2)$ ; б)  $\eta = (T_1 - T_2) / 2T_1$ .

**2.29.** Предположим, что две адиабаты *a* и *b* пересекаются в точке *C* (см. рисунок). Так как



наклон изотермы меньше наклона адиабаты, то всегда существует изотерма, пересекающая адиабаты, например, в точках  $A$  и  $B$ . Круговой процесс  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$  представляет цикл, при котором система получает от нагревателя количество теплоты лишь в процессе  $A \rightarrow B$ . Работа  $A$ , совершаемая системой за цикл, численно равна площади фигуры  $ABC$  и положительна. По первому закону  $A = Q$ , т. е. тепло, полученное системой, полностью преобразуется в работу. Это противоречит второму закону в формулировке Томсона. Следовательно, адиабаты не могут пересекаться.

**2.30.** Пусть  $1342$  схематически изображает первый переход, а  $152$  – второй (см. рисунок). Применяя к ним равенство Клаузиуса и учитывая, что на адиабатах  $13$  и  $42$  система тепла не получает, запишем

$$\int_{152} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1342} \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_0}{T_0},$$

где  $Q_0$  – тепло, полученное на изотерме  $34$ .

По условию  $T > T_0$  и  $\delta Q > 0$ , поэтому

$$\int_{152} \frac{\delta Q}{T} < \int_{152} \frac{\delta Q}{T_0} = \frac{Q}{T_0},$$

где  $Q$  – тепло, полученное на пути  $152$ . Комбинируя последнее неравенство с предыдущим равенством, получаем  $Q > Q_0$ .

**2.31.** При свободном адиабатическом расширении газ не совершает работы, при этом тепло также не поглощается. Следовательно, температура газа не меняется:  $T_1 = T_2$ . Работа  $A_{23}$ , совершаемая газом в процессе  $2 \rightarrow 3$  (см. рисунок), равна

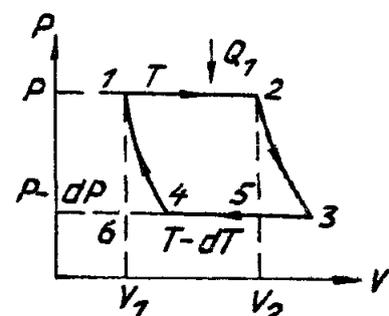
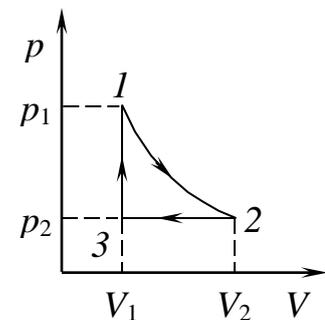
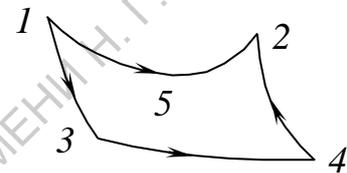
$$\int_{V_2}^{V_1} p_2 dV = -p_2(V_2 - V_1),$$

температура при этом меняется от  $T_2$  до  $T_3$ , следовательно, газ охлаждается ( $T_3 < T_1 = T_2$ ). Количество теплоты, полученной газом, выразится соотношениями

$$Q_{23} = -C_p(T_2 - T_3), \quad Q_{31} = C_V(T_1 - T_3).$$

Согласно первому закону,  $Q = A$ , т. е.  $-C_p(T_2 - T_3) + C_V(T_1 - T_3) = -p_2(V_2 - V_1)$ . Из уравнения состояния  $pV = RT$  для одного моля газа имеем  $p_2(V_2 - V_1) = R(T_1 - T_3)$ . Подставляя это выражение в предыдущее, получаем  $(C_p - C_V) = R$ .

**2.32.** Изобразим цикл Карно на диаграмме  $p, V$  (см. рисунок). Для насыщенного пара  $p = p(T)$ , поэтому изотерма будет одновременно и изобарой. Пусть при изотермическом расширении на участке  $1 \rightarrow 2$  в



пар перешло количество жидкости массой  $m = 1$  кг, тогда поглощённое тепло  $Q_1$  равно  $\lambda m$ , где  $\lambda$  – удельная теплота испарения. При адиабатическом расширении  $2 \rightarrow 3$  температура и давление уменьшаются соответственно на  $dT$  и  $dp$ . При изотермическом сжатии на участке  $3 \rightarrow 4$  холодильнику отдаётся тепло  $Q_2$ . При адиабатическом сжатии  $4 \rightarrow 1$  температура и давление повышаются вновь до значений  $T$  и  $p$ .

Работа за цикл равна площади фигуры  $1234$ . С точностью до величин высшего порядка малости относительно  $dp$  при вычислении площади эту фигуру можно заменить прямоугольником  $1256$ , площадь которого численно равна  $(v_2 - v_1)dp$ , где  $(v_2 - v_1)$  – разность удельных объёмов жидкости и пара. Применяя к этому циклу теорему Карно (2.7),

получим  $\frac{A}{Q_1} = \frac{dT}{T}$  или  $\frac{(v_2 - v_1)dp}{\lambda} = \frac{dT}{T}$ . Отсюда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}.$$

Полученное выражение называется уравнением Клапейрона – Клаузиуса.

**2.33.** Согласно (2.8) запишем КПД для данного цикла Карно (см. рис. 2.11):

$$\eta = \frac{\delta A}{\delta Q_1} = \frac{dT}{T}.$$

Работа, совершённая за цикл, определяется его площадью, поэтому, с точностью до величин высшего порядка малости, равна  $ed\varepsilon$ . Элемент получает тепло только на изотерме  $1 \rightarrow 2$ . По первому закону  $\delta Q_1 = dU + \delta A_{12}$ . Изменение внутренней энергии  $dU$  гальванического элемента при изотермическом процессе определяется тем количеством тепла  $qde$ , которое он выделяет при химической реакции. Поэтому  $dU = -qde$ , где  $q$  – изотермический тепловой эффект реакции, необходимой, чтобы по цепи прошла единица заряда. Поэтому

$$\delta Q + qde = \delta A_{12}.$$

С другой стороны, работа на изотерме  $1 \rightarrow 2$  равна  $\delta A_{12} = \varepsilon de$ . Поэтому  $\delta Q_1 = (\varepsilon - q)de$ . Подставляя выражение для  $\delta A$  и  $\delta Q_1$  в формулу КПД, окончательно найдём

$$\frac{d\varepsilon}{\varepsilon - q} = \frac{dT}{T} \quad \text{или} \quad \varepsilon = q + T \frac{d\varepsilon}{dT}.$$

Полученное уравнение называется уравнением Гельмгольца.

**2.34.** Пользуясь методом наименьших квадратов, аппроксимировать уравнение  $C=C(T)$  полиномом третьей степени и определить коэффициенты  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$  разложения. Изменение энтропии при

нагревании воды при постоянном давлении (пренебрегаем изменением её объёма) согласно (2.17) определяется выражением

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = A \ln \frac{T_2}{T_1} + B(T_2 - T_1) + \frac{C}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{D}{3}(T_2^3 - T_1^3).$$

**2.35.** Изменение энтропии одного моля льда в данном температурном интервале выражается формулой

$$\Delta S = \int_0^1 \frac{C_p}{T} dT.$$

Из экспериментальных данных (см. задачу 2.34) можно найти значение функции  $C_p/T$  для данных температур. По методу наименьших квадратов следует аппроксимировать эту функцию кубической параболой, проходящей через начало координат, и рассчитать интеграл. Сравнить результат с расчётом интеграла методами численного интегрирования.

**2.37.** Дифференцируя формулу (2.14) по  $T$ , получим:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial C_V}{\partial V} = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}.$$

Так как  $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ , то  $\frac{\partial C_V}{\partial V} = 0$  и  $C_V = C_V(T)$ .

**2.38.**  $S = R[(3/2) \ln T + \ln V] + S_0$ .

**2.39.** Решение. Так как  $(dS)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$ .

Учитывая формулу (1.1) и значение  $C_p$  (задача 2.13 а), получим

$$(dS)_p = \frac{C_p}{TV\alpha} dV.$$

**2.40.**  $C = \alpha T$ .

**2.41.**  $S = C/3$ .

**2.42.**  $\Delta U = 0, \Delta S = R \ln 2$ .

**2.43.**  $f = \text{const} \cdot T$ .

**2.44.** Решение. Представим произведение  $TdS$  в виде

$$TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_H dH$$

и найдём значения коэффициентов в разложении при переменных  $T$  и  $H$ .

При  $H = \text{const}$  коэффициент  $\left(\frac{T\partial S}{\partial T}\right)_H = C_H$ . Для нахождения второго

коэффициента продифференцируем объединённое уравнение  $dU = TdS + HdM$  по тем же переменным:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H + H\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T + H\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T.$$

Используя равенство вторых смешанных частных производных для функции состояния  $U$ , получим соотношение  $\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$ ,

позволяющее вычислить второй искомый коэффициент и доказать требуемое соотношение.

### ГЛАВА III

**3.1.**  $dG = -SdT + Vdp; \quad dH = TdS + Vdp;$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV; \quad d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu.$$

**3.2.** Указание: см. примеры 3.2. и 3.6.

**3.3.**  $H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p.$

**3.4.** Указание: использовать  $U(T)$  и  $S(T, V)$  для идеального газа.

$$F = C_V T(1 - \ln T) - RT \ln V - S_0 T + U_0, \quad H = C_p T + U_0.$$

**3.5.**  $G = aT(1 - \ln T) - \frac{b}{2}T^2 + RT(1 + \ln p - \ln T - \ln R) - S_0 T + U_0,$

$$F = aT(1 - \ln T) - \frac{b}{2}T^2 - RT \ln V - S_0 T + U_0.$$

**3.6.**  $dG = -SdT + Vdp$ . Испарение происходит при постоянных  $p$  и  $T$ . Следовательно,  $dT = 0$  и  $dp = 0$ . Тогда  $dG = 0$ .

**3.7.**  $F = C_V T(1 - \ln T) - RT \ln(V - b) - \frac{a}{V} - S_0 T + U_0,$

$$A = -\Delta F = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right).$$

**3.8.**  $G = C_V T(1 - \ln T) - RT \ln(V - b) - \frac{2a}{V} + \frac{RTV}{V - b} - S_0 T + U_0,$

$$H = C_V T - \frac{2a}{V} + \frac{RTV}{V - b} - S_0 T + U_0.$$

**3.9.** а)  $S$ ; б)  $V$ .

**3.10.**  $G = C_p T(1 - \ln T) + RT \ln p - S_0 T + U_0,$

$$H = C_p \cdot P^{\frac{R}{C_p}} \cdot e^{\frac{S - S_0}{C_p}} + U_0.$$

**3.11.** Используя метод характеристических функций, находим  $(\partial G/\partial p)_T = V$ . Так как  $G = G(T, p)$ , то получим связь  $p, V, T$ , т.е. термическое уравнение состояния:  $pV = RT$ . Выражения  $(\partial G/\partial T)_p = -S$  и  $U = G + TS - pV$  дадут калорическое уравнение состояния  $U = C_V T + U_0$ .

**3.12.**  $[p + a/(TV^2)](V - b) = RT$ ;  $U = C_V T - 2a/(TV) + U_0$ .

**3.13.**  $(p + a/V^2)(V - b) = RT$ ;  $U = C_V T - a/V + U_0$ .

**3.14.**  $pV = RT$ ;  $U = C_V T + U_0$ .

**3.15.**  $pV = RT$ ;  $U = C_V T + U_0$ .

**3.16.**  $V = (\partial G/\partial p)_T$ . Из уравнения состояния находим

$$(\partial G/\partial p)_T = A/p + B + Cp + \dots$$

В результате интегрирования имеем

$$G(T, p) = G(T, p_0) + A \ln \frac{p}{p_0} + B(p - p_0) + \frac{1}{2} C(p^2 - p_0^2) + \dots$$

Находим

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = S(T, p_0) - A' \ln \frac{p}{p_0} - B'(p - p_0) - \frac{1}{2} C'(p^2 - p_0^2) + \dots,$$

$$H = G + TS.$$

**3.18.** Известно (задача 1.7), что

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

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \Big/ \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T.$$

Тогда

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right)^2 \Big/ \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T.$$

**3.19.** а)  $C_p - C_V = R$ ;

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

**3.20.**  $F(T, M) = F(T, 0) + \frac{1}{2} \mu_0 \frac{M^2}{\chi}$ ,

$$S(T, M) = S(T, 0) - \frac{1}{2} \mu_0 M^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{\chi}\right).$$

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

$$3.23. G = 0, H = \frac{4}{3} \sigma T^3 V.$$

3.24. Химический потенциал простой системы (согласно определению) имеет вид  $\mu = (\partial G / \partial \nu)_{T,p}$  ( $\nu$  – число молей в системе). Для идеального газа, состоящего из  $\nu$  молей,

$$G = \nu C_p T (1 - \ln T) + \nu RT \ln p - \nu S_0 T + \nu U_0.$$

Отсюда

$$\mu(T) = RT \ln p + C_p T (1 - \ln T) - S_0 T + U_0 = RT \ln p + \mu_0(T),$$

где

$$\mu_0(T) = C_p T (1 - \ln T) - S_0 T + U_0.$$

Для равновесного излучения  $\mu = 0$ .

$$3.25. pV = RT; \quad U = C_v T + U_0.$$

$$3.26. dF = -SdT - fdl, \quad dG = -SdT + ldf.$$

3.27. Указание: использовать соотношение

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_f \left(\frac{\partial l}{\partial f}\right)_T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l = -1.$$

$$3.28. \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

$$3.30. F(T, x) = F(T, 0) + \frac{1}{2} k x^2;$$

$$S(T, x) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_x = -\frac{dF(T, 0)}{dT} - \frac{1}{2} k' x^2 = S(T, 0) - \frac{1}{2} k' x^2 \quad (k' = \frac{dk}{dT});$$

$$U(T, x) = F + TS = U(T, 0) + \frac{1}{2} (k - Tk') x^2.$$

$$3.32. C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 4\sigma T^3 V; \quad C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \infty;$$

$$F = U - TS = -pV; \quad G = F + pV = 0.$$

$$3.33. S = V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V. \text{ Указание: в выражении } dG = -SdT + Vdp$$

перейти к переменным  $V$  и  $T$ .

3.34. Известно, что  $dG = dH - d(TS)$ . Переходя к переменным  $H, S$  и используя соотношение Максвелла 3.16, получим:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_S = 1 - \frac{ST}{VC_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

3.35. Указание: использовать выражение для энтропии, полученное в задаче 2.38. Тогда

$$F = (3/2)RT - RT [(3/2) \ln T + \ln V] - TS_0,$$

$$G = (5/2)RT - RT [(3/2) \ln T + \ln V - TS_0],$$

$$H = (5/2)RT.$$

$$3.36. \quad U = -\frac{\partial \Sigma}{\partial (1/T)}, \quad \frac{p}{T} = \frac{\partial \Sigma}{\partial V}.$$

$$3.37. \quad \varphi = -\frac{G(T, p)}{T} = S - \frac{U + pV}{T}, \quad d\varphi = -\frac{V}{T} dp + \frac{U + pV}{T^2} dT.$$

#### ГЛАВА IV

**4.1. Решение.** Анализируя формулу (4.21), видим, что знак эффекта Джоуля – Томсона зависит от соотношения  $a$  и  $b$ . Однако для каждого газа существует температура инверсии  $T_i$ , при которой  $(2a/RT) - b = 0$ . При этой температуре газ ведёт себя как идеальный. Если температура становится выше  $T_i$ , то по абсолютной величине первый член становится меньше второго  $|2a/RT| < |b|$  и правая часть (4.21) будет меньше нуля. Так как в эффекте Джоуля – Томсона  $\Delta p < 0$ , то  $\Delta T$  в этом случае будет положительно, то есть газ нагревается. И наоборот, если температура меньше  $T_i$ , то газ охлаждается.

Ранее (см. пример 1.1) для газа Ван-дер-Ваальса была вычислена критическая температура через постоянные  $a$  и  $b$ :

$$T_{\text{кр}} = \frac{8a}{27bR}.$$

Согласно формуле (4.23)

$$T_i = \frac{2a}{bR}.$$

Таким образом,

$$T_i = \frac{2a}{bR} = \frac{27}{4} T_{\text{кр}}.$$

Пользуясь полученной формулой, найдём температуру инверсии гелия:

$$T_{i\text{He}} = \frac{27}{4} T_{\text{кр}} = \frac{27}{4} 5,3 \text{ К} = 35,775 \text{ К}.$$

**4.2. Решение.** Используем формулу (4.22). Если  $a = 0$ , то

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} \quad \text{и} \quad \frac{\Delta T}{\Delta p} = -\frac{bRT(V-b)^2}{(V-b)^2 C_p RT} = -\frac{b}{C_p}, \quad \text{откуда} \quad \Delta T = -\frac{b\Delta p}{C_p}.$$

Так как  $b$  и  $C_p$  всегда положительны, а в эффекте Джоуля – Томсона всегда  $\Delta p < 0$ , следовательно,  $\Delta T$  всегда будет положительно, т. е. газ нагревается.

Тот же результат получается, если использовать формулы (4.15) и (4.20):

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{C_p} = \left( \frac{RT(V-b)}{RT} - V \right) / C_p = -\frac{b}{C_p}$$

или приближённую формулу (4.21).

$$4.3. \Delta T = \frac{2a}{C_p RT} \Delta p, \text{ где } a, C_p, R, T - \text{положительны, а } \Delta p < 0.$$

4.4. Решение. Если газ не очень плотный (т. е. для не очень больших давлений), то применима формула, полученная в задаче 4.1, согласно которой

$$T_i = \frac{27}{4} T_{кр}.$$

В данном случае, для гелия,

$$T_i = \frac{27}{4} \cdot 5,1 \text{ К} = 34,425 \text{ К}.$$

При дросселировании гелия под давлением 30 атм, когда использованная формула не применима, инверсия наблюдается при 14 К.

4.5. Ответы не даны, так как значения  $a$  и  $b$ , приведённые в разных справочниках, несколько отличаются.

4.6. Кривая инверсии – это геометрическое место точек, где  $\Delta T = 0$ . Если использовать формулу (4.22), то уравнение кривой инверсии для газа Ван-дер-Ваальса будет иметь вид  $\frac{RbT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2} = 0$  или  $T = \frac{2a}{bR} \left( 1 - \frac{b}{V} \right)^2$ .

4.7. Указание. Использовать формулу (4.16) и уравнение состояния Дитеричи-I (см. задачу 1.2)

$$p(V-b) = RT \cdot e^{-\frac{a}{RTV}}.$$

Уравнение кривой инверсии имеет следующий вид:

$$T = \frac{2a}{RbV} (V-b) = \frac{2a}{Rb} \left( 1 - \frac{b}{V} \right).$$

4.8. Решение. Уравнение для разности теплоёмкостей системы, характеризуемой параметрами  $p, V, T$  (см. пример 2.8), имеет вид

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

Согласно формуле (4.15), в точке инверсии  $T(\partial V/\partial T)_p = V$ .

$$\text{Следовательно, } C_p - C_v = V \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

**4.9. Указание.** При столь сильном сжатии нельзя пользоваться формулой для дифференциального эффекта Джоуля – Томсона. При атмосферном давлении газы могут считаться идеальными.

**4.10. Решение.** Температуру инверсии можно определить из условия  $T(\partial V/\partial T)_p - V = 0$ , которое для газа Ван-дер-Ваальса преобразовывается (пример 4.6) к следующему виду:

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

Из этого уравнения следует, что

$$\frac{V}{V-b} = \sqrt{\frac{2a}{RbT_i}}; \quad V = (V-b)\sqrt{\frac{2a}{RbT_i}} \quad \text{или} \quad V = b \left/ \left( 1 - \sqrt{\frac{RbT_i}{2a}} \right) \right.$$

Если в уравнение Ван-дер-Ваальса подставить найденное значение объёма, то получим:

$$\left( P + \frac{RbT_i}{2(V-b)^2} \right) (V-b) = RT_i$$

или

$$2p(V-b)^2 + RbT_i = 2RT_i(V-b),$$

в котором

$$V-b = b \left/ \sqrt{\frac{RbT_i}{2a}} \right/ \left( 1 - \sqrt{\frac{RbT_i}{2a}} \right).$$

Производя замену  $\sqrt{RbT_i/2a} = x$ , найдем  $(V-b) = bx/(1-x)$ .

Таким образом, получаем следующее квадратное уравнение:

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

Решая его, находим

$$x_{1,2} = \frac{2}{3} \pm \sqrt{\frac{4}{9} - \frac{1}{3} \left( 1 + \frac{b^2 p}{a} \right)} = \frac{2}{3} \left( 1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - 3 \frac{b^2 p}{a}} \right).$$

Следовательно,

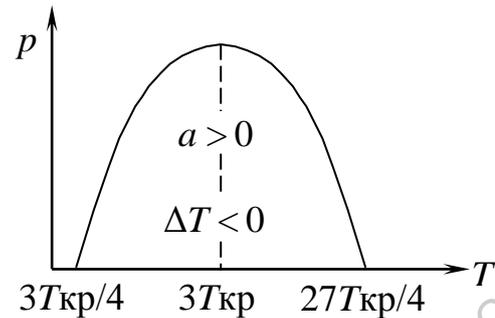
$$T_i = \frac{8a}{9bR} \left( 1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - 3 \frac{b^2 p}{a}} \right)^2.$$

Если ввести критическую температуру  $T_{кр} = 8a/(27bR)$  и критическое давление  $p_{кр} = a/(27b^2)$ , то полученную формулу можно представить в следующем виде:

$$T_i = 3T_{кр} \left( 1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{p}{9p_{кр}}} \right)^2.$$

Видно, что при давлениях, меньших  $9p_{кр}$ , должны быть две точки инверсии – верхняя и нижняя. Разность между ними  $T_i^B - T_i^H = 6T_{кр} \sqrt{1 - p/(9p_{кр})}$  с ростом давления уменьшается и при  $p = 9p_{кр}$  они должны сливаться в одну:  $T_i = 3T_{кр}$ . И наоборот, при малых давлениях

$$T_i^B = \frac{27}{4}T_{кр} = \frac{2a}{Rb}; \quad T_i^H = \frac{3}{4}T_{кр} = \frac{2a}{9bR}.$$



Для большинства газов верхняя точка инверсии выше комнатной температуры, а нижняя находится в области жидкого состояния. На плоскости кривая инверсии имеет куполообразную форму (см. рисунок). В пределах кривой эффект Джоуля – Томсона положителен ( $\Delta T < 0$ ), вне кривой – отрицателен. Для точек на самой кривой эффект равен нулю.

**4.11. Решение.** Используем полученную ранее формулу (4.24), согласно которой

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H}{C_H}.$$

Так как  $M = \chi H = \frac{k}{T - \theta} H$ , то  $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = -\frac{kH}{(T - \theta)^2}$ .

Таким образом, формула для магнетокалорического эффекта, для веществ, подчиняющихся закону Кюри – Вейса, будет иметь вид

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{kHT}{(T - \theta)^2 C_H}.$$

Из полученного выражения видно, что магнетокалорический эффект велик вблизи точки Кюри. Это наблюдается и в действительности.

**4.12. Указание.** Доказательство провести, показав, что если неверна первая формулировка третьего закона, то неверна и вторая, и наоборот.

**4.13. Решение.** Для адиабатических процессов  $dU = -pdV$ . Так как известно, что для идеального электронного газа  $pV = (2/3)U$ , то получаем

$$\frac{dU}{U} = -\frac{2}{3} \frac{dV}{V}.$$

Интегрируя это выражение и вводя концентрацию электронов  $n = N/V$ , получим

$$U = \text{const} \cdot n^{2/3}.$$

Согласно третьему закону термодинамики, при 0 К адиабатический процесс является одновременно изотермическим. Поэтому полученная

формула даёт зависимость “нулевой энергии” от концентрации электронов.

**4.14. Указание.** Для доказательства использовать выражения  $\bar{Q}$  и  $A_{\max}$ , полученные с учётом применения тепловой теоремы Нернста (см. пример 4.12).

**4.15. Указание.** При решении использовать выражение для максимальной работы, полученное в примере 4.12, и условие равенства нулю  $A_{\max}$  при равновесии.  $T_{\text{равн}} = 369,57$  К. Экспериментальное значение  $T_{\text{равн}}$  составляет 368,4 К.

**4.16. Указание.** Можно вычислить приближённо  $\int_0^T \frac{C_p}{T} dT$ , построив график  $C_p/T$  в зависимости от температуры. Если имеется планиметр, то довольно точно можно вычислить этот интеграл, измеряя площадь под кривой. Наконец, можно составить программу и вычислить энтропию с помощью ЭВМ.

**4.17. Решение.** Для парамагнетиков основное уравнение термодинамики можно записать следующим образом:

$$TdS = dU - HdM \quad \text{или} \quad dU = TdS + HdM.$$

Вычитая из обеих частей этого уравнения  $d(TS + HM)$ , получим:

$$d(U - TS - HM) = -SdT - MdH,$$

откуда  $\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$ . По закону Кюри  $M = \chi H = (k/T)H$ .

Следовательно, при  $T \rightarrow 0$  К  $\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = -k \frac{H}{T^2} \rightarrow -\infty$ .

Согласно же третьему закону термодинамики при стремлении температуры к абсолютному нулю производная  $(\partial S/\partial H)_T$  должна стремиться к нулю. Это противоречие свидетельствует о неприменимости закона Кюри для сколь угодно низких температур парамагнетиков.

**4.18. Решение.** В нашем случае согласно (4.7), так как  $p = -(\partial F/\partial V)_T$ , условие равенства давлений имеет вид

$$p = -\frac{\partial F'}{\partial V'} = -\frac{\partial F''}{\partial V''}.$$

Условие равенства химических потенциалов (4.9) можно (в расчёте на 1 моль вещества) записать следующим образом:  $F' + pV' = F'' + pV''$ ,

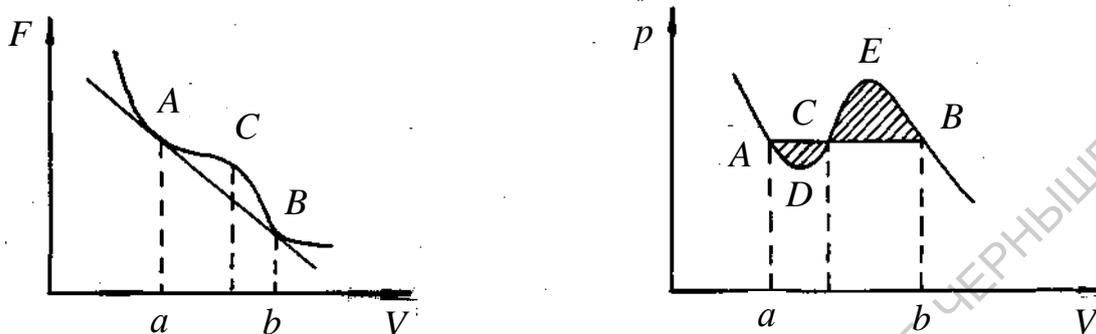
откуда

$$p = -\frac{F' - F''}{V' - V''} = \frac{F' - F''}{V'' - V'} = -\frac{F'' - F'}{V'' - V'}.$$

Таким образом, из полученных выражений для  $p$  видно, что при заданной температуре равновесие устанавливается между такими двумя

состояниями, которые изображаются на кривых  $F'(V)$  и  $F''(V)$  точками, имеющими общую касательную.

Пусть зависимости  $F$  от  $V$  соответствует непрерывная кривая (см. рис. а). Последнее полученное выше условие для этой кривой можно записать в виде



$$-\int_a^b \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV = p(V_b - V_a), \text{ так что } \int_a^b p dV = p(V_b - V_a).$$

Это соотношение означает (см. рис. б), что площадь  $ADCEBba$  равна площади  $ABba$ , т. е. площадь  $ADCA$  равна площади  $CEBC$ . Это и есть правило Максвелла.

**4.19.** Нельзя менять ни одного параметра, не изменяя число фаз, так как система нонвариантна:  $f = k + 2 - n = 2 + 2 - 4 = 0$ .

**4.20.**  $n = 1$ ;  $k = 3$ ;  $f = 4$ .

**4.21.** Система моновариантна:  $f = 3 + 2 - 4 = 1$ .

**4.22. Указание.** Для нахождения давления насыщенного водяного пара можно использовать формулы (4.31) или (4.32). Затем, по формуле Клапейрона-Менделеева находится  $\Delta m = 7,7 \cdot 10^{-5}$  кг.

**4.23. Решение.** Вдоль кривой равновесия

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

Удельный объём пара  $v = RT/(\mu p)$ . Следовательно, имеем

$$\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{\mu p} = \frac{v}{T}; \quad \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{RT}{\mu p^2} = -\frac{v}{p};$$

а  $\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{Tv^2}$  (согласно 4.30).

Поэтому зависимость удельного объёма пара от температуры будет иметь вид

$$\frac{dv}{dT} = \frac{v}{T} - \frac{v}{p} \frac{\lambda}{Tv} = \frac{v}{T} \left( 1 - \frac{\lambda}{pv} \right) = \frac{R}{\mu p} \left( 1 - \frac{\lambda \mu}{RT} \right).$$

**4.24. Решение.** Для обратимого изменения состояния системы при постоянном давлении поглощаемое тепло  $Q$  можно представить в виде разности энтальпий:

$$Q = H'' - H' = \nu h'' - \nu h',$$

где  $h$  – энтальпия в расчёте на 1 киломоль;  $\nu$  – число киломолей.

Используя (3.17) и  $S(T, p)$ , можно записать

$$dh = C_p dT + \left[ \nu - T \left( \frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_p \right] dp.$$

Таким образом,

$$d\lambda = (C_p'' - C_p') dT + \left[ (\nu'' - \nu') - T \left( \frac{\partial(\nu'' - \nu')}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

или

$$\frac{d\lambda}{dT} = \Delta C_p + \left[ \Delta \nu - T \left( \frac{\partial \Delta \nu}{\partial T} \right)_p \right] \frac{dp}{dT} = \Delta C_p + \frac{\lambda}{T} \frac{\lambda}{\Delta \nu} \left( \frac{\partial \Delta \nu}{\partial T} \right),$$

где  $\Delta C_p$  – изменение молярных теплоёмкостей при постоянном давлении при переходе из первой фазы во вторую;  $\Delta \nu$  – изменение молярного объёма.

**4.25. Указание.** Использовать результат задачи 4.24. Изменение молярной теплоты парообразования  $d\lambda/dT$  равно  $\Delta C_p = C_p'' - C_p'$ .

**4.26.**  $p \approx 8,48 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$ .

**4.27. Указание.** Использовать формулу (4.31). При температуре  $+1^\circ\text{C}$   $p_1 = 4,97 \text{ мм рт. ст.}$ ; и при температуре  $-1^\circ\text{C}$  упругость водяного пара над льдом равна  $4,21 \text{ мм рт. ст.}$

**4.28.**  $\nu'' = \nu^{\text{ж}} + \frac{\lambda \Delta T}{(p - p_0)T} = 10^{-3} + 1,6669 = 1,6679 \text{ м}^3 / \text{кг}.$

**4.29.**  $dT/dp = 3,456 \cdot 10^{-7} \text{ К/Па}.$

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Базаров И.П.* Термодинамика: Учеб. пособие. М., 1991.
- Пригожин И., Кондепуди Д.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М., 2002.
- Леонтович М.А.* Введение в термодинамику. Статистическая физика: Учеб. пособие. М., 1983.
- Серова Ф.Г., Янкина А.А.* Сборник задач по термодинамике: Учеб. пособие. М., 1976.
- Кубо Р.* Термодинамика: Учеб. пособие. М., 1970.
- Задачи по термодинамике и статистической физике / Под ред. П. Ландсберга. М., 1974.
- Сборник задач по общему курсу физики. Термодинамика и молекулярная физика / Под ред. Д.В. Сивухина. М., 1976.
- Карнаухова Л.И.* Термохимия: Курс лекций с задачами. Саратов, 1985.
- Синицына Р.В.* Сборник задач по химической термодинамике. Саратов, 1985.
- Савельев И.В.* Сборник вопросов и задач по общей физике. М., 1988.
- Терлецкий Я.П.* Статистическая физика. М., 1994.
- Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. М., 1957.

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

Таблица 1

**Некоторые физические константы**

Константа	Единицы измерения в СИ	Единицы измерения, принятые до 1963 г.
Универсальная газовая постоянная, $R$	$8,314 \cdot 10^3$ Дж/кмоль $\cdot$ К ( $8,314 \pm 0,0012$ )	1,986 кал/моль $\cdot$ град $8,314 \cdot 10^7$ эрг/ моль $\cdot$ град 0,082 атм $\cdot$ л / моль $\cdot$ град
Число Авогадро, $N_A$	$6,023 \cdot 10^{26}$ кмоль $^{-1}$	$6,023 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$
Постоянная Больцмана, $k$	$1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К	$1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/ град

Таблица 2

**Единицы измерения в СИ и коэффициенты пересчёта величин из систем, наиболее распространённых до 1963 г, в СИ**

Название величины	Единицы измерения в СИ	Единицы измерения, принятые до 1963 г.	Коэффициенты пересчёта в СИ
1	2	3	4
Внутренняя энергия, $U$	Дж/ кмоль	ккал/моль	$4,187 \cdot 10^6$
Изохорно-изотермический потенциал, свободная энергия Гельмгольца, $F$	"-"	"-"	"-"
Изобарно-изотермический потенциал Гиббса, $G$	"-"	"-"	"-"
Энтальпия, $H$	"-"	"-"	"-"
Энергия, $E$	Дж	эрг	$10^{-7}$

Окончание табл. 2

1	2	3	4
Энтропия, $S$	Дж/кмоль·К	кал/ моль·град	$4,187 \cdot 10^3$
Химический потенциал, $\mu$	Дж	кал	4,187
Теплота, $Q, q$	Дж	кал	4,187
Работа, $A$	Дж/кмоль	л·атм/моль	$1,01325 \cdot 10^5$
Теплоёмкость, $C$	Дж/кмоль·К	кал/моль·град	$4,187 \cdot 10^3$
Температура, $T, t$	$T, K$	$t, ^\circ C$	$T = t + 273,15$
Давление, $p$	Па = Н/м <sup>2</sup>	мм рт.ст. бар атм	133,322 $10^5$ $1,01325 \cdot 10^5$
Объём, $V$	м <sup>3</sup>	л	$10^{-3}$
Константа Ван-дер-Ваальса, $a$	м <sup>4</sup> · Н/кмоль <sup>2</sup>	л <sup>2</sup> · атм/моль <sup>2</sup> см <sup>6</sup> · атм/моль <sup>2</sup>	$1,01325 \cdot 10^5$ $1,01325 \cdot 10^{-1}$
Константа Ван-дер-Ваальса, $b$	м <sup>3</sup> /кмоль	л/моль	1
Вес, $g$	кг	г	$10^{-3}$
Плотность, $d$	кг/ м <sup>3</sup>	г/см <sup>3</sup>	$10^3$

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	3
<b>Глава I. Первый закон термодинамики и его приложения .....</b>	<b>5</b>
1.1. Основные понятия и постулаты термодинамики. Уравнения состояния .....	5
1.2. Понятия работы и теплоты. Первый закон термодинамики .....	8
1.3. Приложения первого закона термодинамики .....	10
Задачи для самостоятельного решения .....	20
Контрольные вопросы .....	25
<b>Глава II. Второй закон термодинамики и метод термодинамических циклов .....</b>	<b>28</b>
2.1. Различные словесные формулировки второго закона термодинамики. Обратимые и необратимые процессы .....	28
2.2. Принципы энтропии. Основное уравнение термодинамики .....	29
2.3. Метод термодинамических циклов. Цикл Карно .....	31
Задачи для самостоятельного решения .....	46
Контрольные вопросы .....	51
<b>Глава III. Метод характеристических функций .....</b>	<b>53</b>
3.1. Идея метода. Построение характеристических функций .....	53
3.2. Основные свойства характеристических функций .....	57
Задачи для самостоятельного решения .....	68
Контрольные вопросы .....	96
<b>Глава IV. Приложения термодинамики .....</b>	<b>72</b>
4.1. Эффект Джоуля – Томсона. Магнетокалорический эффект .....	72
4.2. Третий закон термодинамики и его следствия .....	74
4.3. Термодинамическое равновесие и фазовые переходы .....	76
Задачи для самостоятельного решения .....	93
Контрольные вопросы .....	96
<b>Ответы и решения .....</b>	<b>98</b>
<i>Список рекомендованной литературы .....</i>	<i>124</i>
<i>Приложение .....</i>	<i>125</i>