

538
К59



Московский ордена Трудового Красного Знамени
инженерно-физический институт

Л. С. Кокорев В. П. Соболев



ФАКУЛЬТЕТ
ТЕХНИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ

**СБОРНИК ЗАДАЧ
ПО РАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ**

Москва 1991

33.6
158
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ, ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ
И ТЕХНИЧЕСКОЙ ПОЛИТИКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

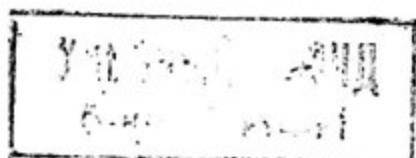
МОСКОВСКИЙ
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ



Л. С. Кокорев В. П. Соболев

СБОРНИК ЗАДАЧ
ПО РАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

*Утверждено
редсоветом института
в качестве
учебного пособия*



Москва 1991

Кокорев Л. С., Соболев В. П. Сборник задач по равновесной термодинамике. М.: МИФИ, 1991.— 52 с.

Сборник задач с решениями является учебным пособием по курсу «Техническая термодинамика». В него включены традиционные и оригинальные задачи по разделу «Равновесная термодинамика», которые имеют аналитические решения. Некоторые задачи заимствованы из ранее изданных монографий и учебников [1—4]. Сборник задач предназначен для семинарских занятий и самостоятельной работы студентов, изучающих данный курс, а также может использоваться как вспомогательное пособие по другим курсам, включающим в себя разделы по термодинамике.

© Московский
инженерно-физический
институт, 1991 г.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

Сокращения

ТД — термодинамический;
ТС — термодинамическая система;
ОС — окружающая среда.

Обозначения основных величин

a, b — коэффициенты в уравнении Ван-дер-Ваальса;
 C, c — теплоемкость; константа;
 d — обозначение полного дифференциала и диаметра;
 E — энергия; напряженность электрического поля;
модуль Юнга;
 F, f — свободная энергия; потенциал Гельмгольца;
 H — энтальпия;
 L, l — работа;
 M — молекулярная масса; намагниченность;
 N — число частиц или молей в ТС;
 n — число частиц в единице объема;
 p — давление;
 P — поляризация;
 k_B — постоянная Больцмана;
 R — универсальная газовая постоянная;
 Q, q — теплота;
 r — теплота испарения; радиус;
 S, s — энтропия;
 T — абсолютная температура;
 t — время;
 U, u — внутренняя энергия;
 V, v — объем;
 W, w — ТД-вероятность; скорость;
 X — обобщенные ТД-силы;
 x — обобщенная ТД-координата; паросодержание;
 α — коэффициент термического расширения;
 β — коэффициент сжимаемости;
 γ — коэффициент упругости;
 δ — приращение переменной; толщина;
 κ — показатель адиабаты;
 λ^V — скрытая теплота изотермического изменения объема;
 λ^P — скрытая теплота изотермического изменения давления;
 μ — химический потенциал;
 ρ — плотность;
 p — приведенное давление; число;
 τ — приведенная температура;
 Φ — потенциал Гиббса;
 ω — приведенный объем.

Индексы

p — при постоянном давлении;
 T — при постоянной температуре;
 V — при постоянном объеме;
 S — при постоянной энтропии;
зв — звук.

ЗАДАЧИ

1. ИСХОДНЫЕ ПОНЯТИЯ

1.1. Используя уравнение состояния вещества в общем виде $p = p(T, V)$, вывести соотношение $\alpha_p = p \beta_T \gamma_V$, которое связывает между собой три термодинамических коэффициента: изобарный коэффициент термического расширения $\alpha_p \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, изотермический коэффициент сжимаемости $\beta_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ и изохорический коэффициент упругости $\gamma_V \equiv \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$.

1.2. Вывести выражения для термодинамических коэффициентов α_p , β_T и γ_V двух термодинамических систем:

а) одного моля идеального газа, описываемого уравнением состояния $pV = RT$;

б) одного моля газа Ван-дер-Ваальса, описываемого уравнением состояния $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$.

1.3. Состояние однородного вещества можно характеризовать двумя независимыми переменными, например (T, p) или (T, v) . Подвод к нему элементарного количества тепла δq приводит к элементарным изменениям термодинамических переменных dT , dp , dv . Элементарное количество тепла можно связать с элементарными изменениями независимых переменных в первом приближении линейными соотношениями:

$$\delta q = A dT + B dv = C dT + D dp.$$

а. Пояснить физический смысл коэффициентов пропорциональности A , B , C и D .

б. Доказать справедливость соотношений:

$$c_p - c_v = \lambda^v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -\lambda^p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v,$$

связывающих между собой теплоемкость при постоянном давлении c_p , теплоемкость при постоянном объеме c_v , скрытую теплоту изменения давления λ^p и скрытую теплоту изменения объема λ^v .

1.4. Доказать, что отношение изобарической теплоемкости произвольной термодинамической системы C_p к ее изохорической

теплоемкости C_V равно отношению адиабатического β_S и изотермического β_T коэффициентов сжимаемости: $C_p/C_V = \beta_T/\beta_S$.

1.5. Уравнение Ван-дер-Ваальса $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ среди множества состояний вещества выделяет точку, называемую критической, в которой исчезают различия между жидкой и газообразной фазами и выполняются условия

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0; \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0.$$

Выразить значения удельного объема v_k , температуры T_k и давления p_k в критической точке через коэффициенты a и b уравнения Ван-дер-Ваальса и определить критический коэффициент

$$z_k \equiv \frac{p_k v_k}{R T_k}.$$

1.6. а. Вычислить значения скрытых теплот λ^p и λ^v для одного моля идеального газа, используя известное соотношение $C_p - C_V = R$.

б. Получить выражения для скрытых теплот λ^p и λ^v одного моля газа Ван-дер-Ваальса, принимая во внимание, что для этого газа $C_p - C_V \approx R \left[1 + 2a/(RTV) \right]$.

1.7. Скорость звука в упругой среде приближенно определяется выражением:

$$\omega_{zv} = \sqrt{\frac{K_s}{\rho}},$$

где

$$K_s = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_s$$

— модуль всестороннего сжатия, а ρ — плотность среды.

Получить выражение для скорости звука в идеальном газе и в разреженном газе Ван-дер-Ваальса.

1.8. Соленоид с ферромагнитным сердечником подключается к источнику постоянного тока с электродвижущей силой $\mathcal{E}$ (рис. 1).

а. Найти выражение для работы, совершаемой источником тока по намагничиванию сердечника.

б. Найти работу, совершаемую источником тока за цикл перемagnetизации сердечника, полагая, что известна гистерезис-

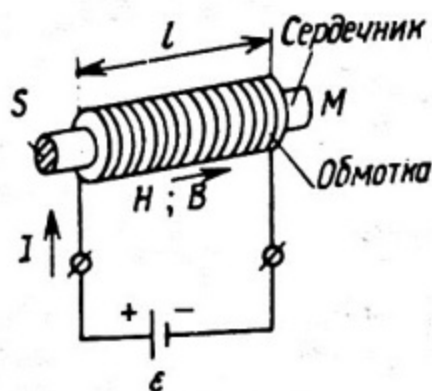


Рис. 1

ная кривая перемагничивания материала сердечника. На что затрачивается эта работа?

1.9. Плоский конденсатор с диэлектриком, имеющим диэлектрическую проницаемость ϵ между обкладками, подключен к источнику постоянного тока. Показать, что работа электризации единицы объема диэлектрика равна

$$l = \int_0^P \vec{E} d\vec{P}$$

(где $\vec{E}$ — вектор напряженности электрического поля между обкладками конденсатора; $\vec{P}$ — вектор поляризации диэлектрика) (рис. 2).

1.10. Согласно одной из моделей деформирования твердого тела напряжение растяжения σ связано с относительным удлинением δ следующим соотношением:

$$\sigma = \sigma_{\max} \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\delta}{\delta_{\max}}\right)$$

(где $\sigma_{\max}$ — предел прочности материала; $\delta_{\max}$ — максимальное относительное удлинение при разрушении).

Установить связь между модулем упругости материала и пределом прочности. Найти выражение для работы внешних сил, затрачиваемой на разрушение тела.

1.11. С помощью методов молекулярной динамики для газа абсолютно твердых сферических невзаимодействующих частиц получено уравнение Пернуса — Невина для коэффициента

$$z \equiv \frac{pV}{RT} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \frac{3}{2}\eta^3}{(1 - \eta)^3},$$

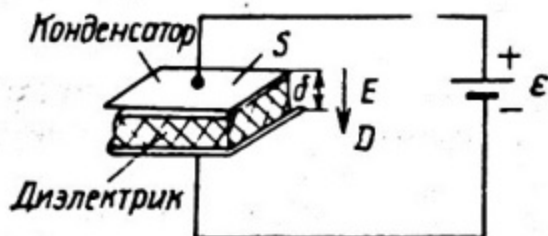


Рис. 2

где $\eta = \frac{\pi d^3}{6} n$; n — концентрация частиц в единице объема; d — диаметр частиц.

Основываясь на этом уравнении, показать, что коэффициенты b в уравнении Ван-дер-Ваальса зависят от плотности вещества.

1.12. Молекулярный потенциал Ван-дер-Ваальса для парного взаимодействия абсолютно твердых сферических частиц диаметром d имеет вид:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty, & \text{при } r \leq d; \\ -\frac{C}{r^6}, & \text{при } r > d, \end{cases}$$

где r — расстояние между частицами; C — коэффициент пропорциональности.

Показать, что такой вид потенциала парного взаимодействия можно получить, рассматривая пары молекул как связанные линейные осцилляторы и определяя энергию взаимодействия как разность энергии взаимодействующих и невзаимодействующих осцилляторов.

1.13. В равновесном процессе расширения ТС давление в ней однородно. Показать, что элементарная механическая работа расширения δL равна произведению давления p в ТС на элементарное увеличение ее объема dV .

2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

2.1. Первое начало термодинамики имеет две формулировки: внутренняя энергия U термодинамической системы является однозначной функцией ее состояния;

работа, произведенная термодинамической системой в круговом термодинамическом процессе L_0 , равна подведенной к ней тепловой энергии Q_0 .

Доказать эквивалентность этих формулировок.

2.2. Сравнить работу двух тепловых машин: цилиндра с поршнем (рис. 3, а) и турбины (рис. 3, б). Показать, что элементарная внешняя работа, произведенная одним молем рабочего тела в цилиндре, равна $\delta l_n = (p - p') dv = -du$, а в турбине $\delta l_T = -v dp = -d(u + pv)$. (p' — давление окружающей среды.)

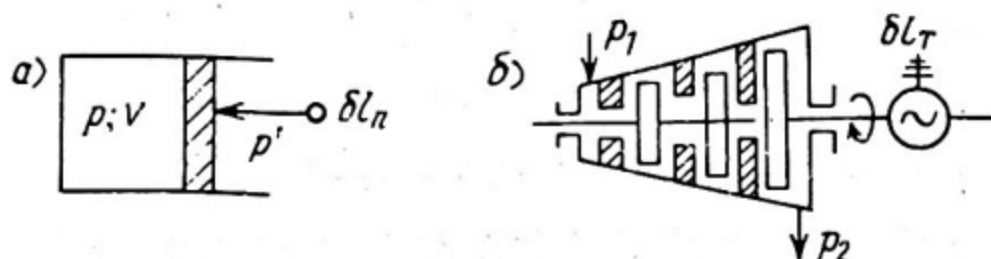


Рис. 3

2.3. Исходя из математического выражения первого начала термодинамики в виде $\delta Q = dU + p dV = dH - V dp$ (где $H \equiv U + pV$ — энтальпия), показать, что для теплоемкостей C_V , C_p и для скрытых теплот λ^V , λ^p выполняются соотношения:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p;$$

$$\lambda^V = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p, \quad \lambda^p = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V.$$

2.4. Политропным называется процесс, для которого теплоемкость C остается постоянной, т. е. $\delta Q = C dT$. Получить уравнение политропного процесса для идеального газа $pV^n = \text{const}$ (где $n = \text{const}$ — показатель политропы). В каких случаях теплоемкость политропного процесса может быть отрицательной? Показать, что изобарический, изохорический, изотермический и адиабатический процессы можно рассматривать как частные случаи политропного.

2.5. Второе начало термодинамики основывается на утверждении, что в равновесном круговом процессе для термодинамической системы, обменивающейся теплом с окружающей средой, выполняется соотношение $\oint (\delta Q/T) = 0$, т. е. для элементарного количества тепла δQ существует интегрирующий множитель $1/T$; появляющаяся при этом функция состояния S (такая, что $dS = \frac{\delta Q}{T}$) называется энтропией.

Используя формулировку первого начала в виде $\delta Q = dU + p dV$, доказать справедливость приведенного выше соотношения для идеального газа и для газа Ван-дер-Ваальса.

2.6. Какой вид зависимости от независимых термодинамических переменных должны иметь термодинамические коэффициенты C_V и λ^V , чтобы для данной термодинамической системы выполнялось соотношение $\oint (\delta Q/T) = 0$?

2.7. Найти для идеального газа и для газа Ван-дер-Ваальса:

а) разность теплоемкостей $C_p - C_V$;

б) изменение энтропии при переходе из состояния $(\dot{V}_0; T_0)$ в состояние $(V; T)$;

в) уравнение адиабаты в координатах $p - V$.

2.8. Используя теорему Карно для подвода и отвода тепла в элементарном цикле Карно $(\delta Q/T)_{\text{подв}} = (\delta Q/T)_{\text{отв}}$, доказать справедливость соотношения $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ для произвольного кругового обратимого процесса.

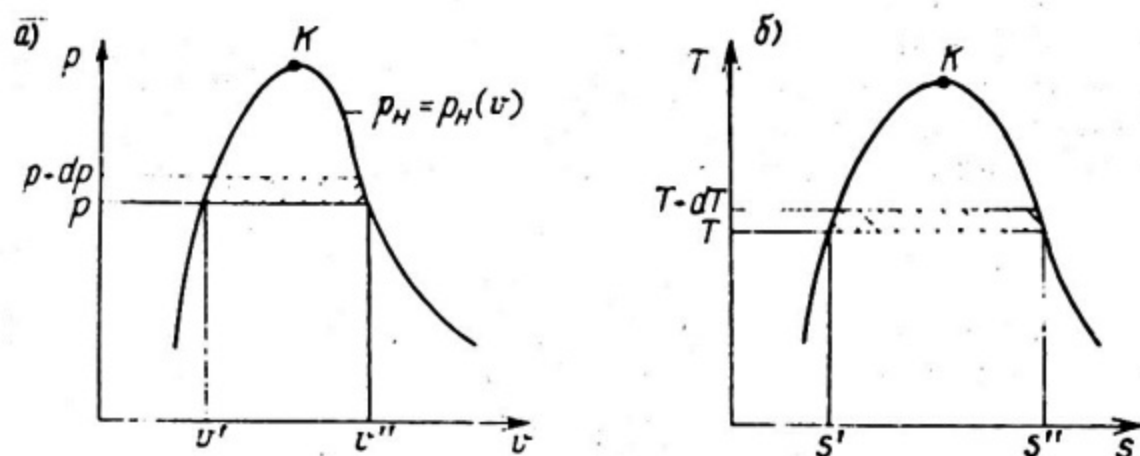


Рис. 4

2.9. Рассматривая элементарный цикл в области двухфазных состояний системы жидкость — пар в координатах $p-v$ и $T-s$ (рис. 4, а, б), найти зависимость давления насыщенного пара от температуры $p_n = p_n(T)$.

2.10. В термоэлектрической цепи, состоящей из проводников А и Б (рис. 5, а), действуют три термоэлектрических эффекта:

1) эффект Зеебека

$$\varepsilon = \alpha_{AB}(T_2 - T_1);$$

2) эффект Пельтье

$$\dot{Q}_1 = I \Pi(T_1); \quad \dot{Q}_2 = I \Pi(T_2);$$

3) эффект Томсона

$$d\dot{Q}_A = I \tau_A dT; \quad d\dot{Q}_B = I \tau_B dT,$$

где α_{AB} — коэффициент термоэдс цепи; Π — коэффициент Пельтье; τ_A и τ_B — коэффициенты Томсона проводников А и Б; ε — термоэдс в цепи; T_1 и T_2 — температуры холодного и горячего спаев.

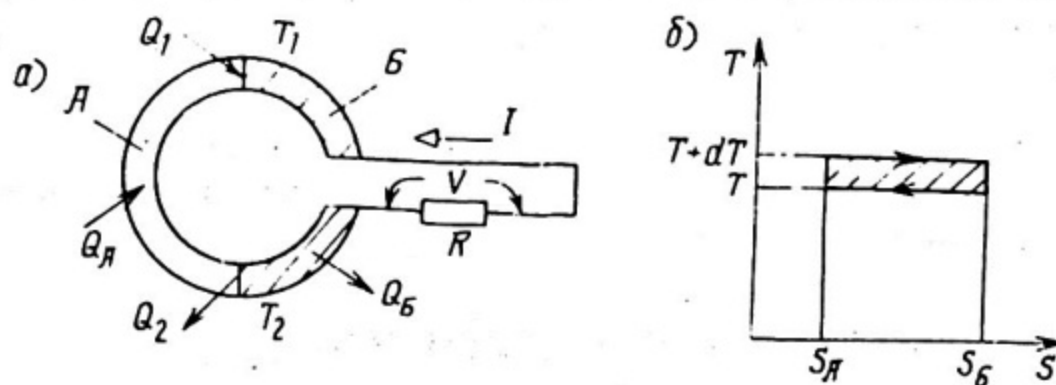


Рис. 5

а. Используя первое и второе начала термодинамики, для элементарного цикла (рис. 5, 6) в интервале температур $(T; T+dT)$, показать, что три рассмотренных термоэлектрических коэффициента связаны между собой соотношениями:

$$\alpha_{AB} = \frac{\Pi}{T}; \quad \tau_B - \tau_A = T \frac{d\alpha_{AB}}{dT}.$$

б. Выразить термоэлектрические коэффициенты через энтропию электронного газа в проводниках А и Б.

2.11. В двухуровневой термодинамической системе (рис. 6), содержащей постоянное число частиц $N = N_1 + N_2$, суммарная энергия U зависит от распределения частиц между уровнями:

$$U = N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 = N(p_1 \varepsilon_1 + p_2 \varepsilon_2); \quad p_i = \frac{N_i}{N} \quad (i=1, 2).$$

Статистический вес состояния системы дается выражением $W = N!/(N_1! N_2!)$. Найти энтропию $S = k_B \ln W$, температуру T и теплоемкость C_V системы в зависимости от ее энергии U .

2.12. Используя основное уравнение термодинамики $T dS = dU + p dV$, выразить разность теплоемкостей $C_p - C_V$ через термодинамические коэффициенты α_p, β_T .

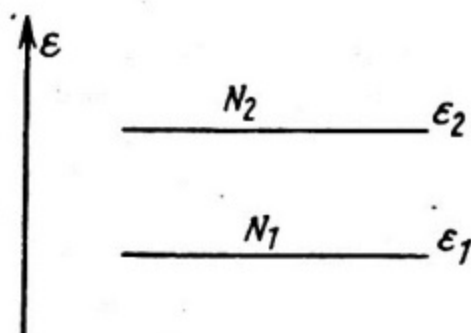


Рис. 6

2.13. Используя третье начало термодинамики (которое утверждает, что при $T \rightarrow 0$ энтропия равновесной системы и первые производные энтропии по другим термодинамическим переменным стремятся к нулю), доказать, что термодинамические коэффициенты $\alpha_p, \gamma_V, C_p, C_V, \lambda^V, \lambda^p$ стремятся к нулю при $T \rightarrow 0$.

2.14. Показать, что закон Кюри для магнитной восприимчивости парамагнетиков, $\chi \sim \frac{1}{T}$, противоречит третьему началу термодинамики.

3. МЕТОДЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

3.1. Из аналитических выражений 1-го и 2-го начал термодинамики для открытой ТС следует основное уравнение:

$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dN_i.$$

а. С помощью тождественных преобразований

$$p dV = d(pV) - V dp;$$

$$T dS = d(TS) - S dT$$

получить еще три формы основного уравнения для ТД-потенциалов:

$$H = U + pV, \quad F = U - TS, \quad \Phi = U + pV - TS;$$

б. Показать, что произведения pV и TS также обладают свойствами потенциалов;

в. Получить следующие соотношения, известные как соотношения Максвелла:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, N_i} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T, N_i}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, N_i} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, N_i};$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, N_{k \neq i}} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{p, T, N_{k \neq i}} = -\bar{s}_i;$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, N_{k \neq i}} = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i}\right)_{p, T, N_{k \neq i}} = \bar{v}_i;$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{T, N_{k \neq i}} = -\left(\frac{\partial p}{\partial N_i}\right)_{V, T, N_{k \neq i}},$$

где $\bar{s}_i$; $\bar{v}_i$ — парциальные значения энтропии и объема, приходящиеся на одну частицу (или на один моль);

г. Из полученных в п. в соотношений вывести дифференциальное уравнение для химического потенциала j -й компоненты:

$$d\mu_j(p; T) = -\bar{s}_j dT + \bar{v}_j dp.$$

3.2. Используя соотношения Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \text{ и } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_p,$$

а) получить следующие формулы:

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

б) показать, что для вещества с изохорной теплоемкостью C_v , не зависящей от удельного объема v , давление представляет собой линейную функцию температуры:

$$p = A(v)T + B(v).$$

3.3. Для большинства простых веществ и соединений известны значения энтропии S_0 и энтальпии H_0 при нормальных условиях ($p=1$ ата; $T=298$ К), а также значения изобарной теплоемкости $C_p(T)$ при атмосферном давлении $p=p_0$. Основываясь на этих исходных данных найти выражения для энтальпии, энтропии и химического потенциала в точке $(p; T)$.

3.4. ТС с начальными температурой T и давлением p помещена в среду с температурой T' и давлением p' . Какую максимальную работу $L_{\max}$ может совершить ТС в процессе выравнивания ее температуры и давления с окружающей средой?

3.5. Химическую энергию органического топлива можно преобразовать в полезную работу с помощью паротурбинной установки, используя цикл Ренкина (рис. 7). Оценить термодинамический КПД этого цикла.

3.6. В результате протекания обратимой химической реакции в условиях постоянства температуры и давления максимальная полезная работа равна убыли ТД-потенциала Гиббса: $L = -\Delta\Phi$. Теплота реакции равна убыли энтальпии: $Q_p = -\Delta H$. Рассматривая реакцию окисления водорода $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, имеющую место в топливном элементе (рис. 8), найти:

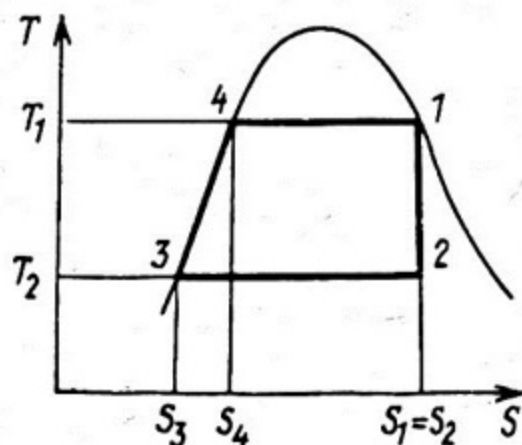


Рис. 7

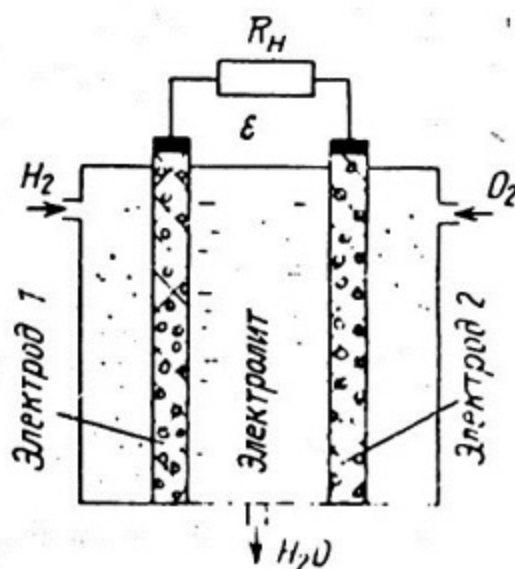


Рис. 8

- а). связь между эдс топливного элемента ε и изменением потенциала Гиббса $\Delta \Phi$;
- б) зависимость ε от температуры и давления;
- в) термодинамический кпд преобразования энергии в топливном элементе.

3.7. Из ТД-теории термоэлектрической цепи, предложенной Томсоном, следует, что коэффициент абсолютной термоэдс проводника равен энтропии электронного газа, приходящейся на единицу заряда.

Рассматривая электроны в полупроводнике (рис. 9) как классический одноатомный газ, показать, что коэффициент абсолютной термоэдс равен

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left(\frac{5}{2} + \frac{W}{k_B T} \right),$$

где $W = \varepsilon_p - \mu$ — расстояние между уровнем Ферми (которому соответствует химический потенциал μ) и нижней границей ε_p зоны свободных электронов; e — заряд электрона; k_B — постоянная Больцмана.

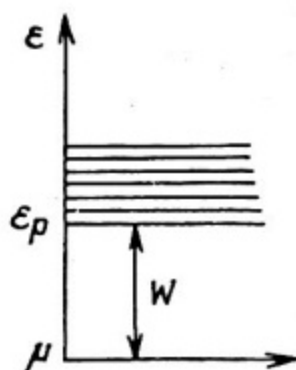


Рис. 9

3.8. Необратимое адиабатическое расширение газа в турбине можно представить в виде политропного процесса. Получить уравнение, связывающее показатель политропы η_α с внутренним относительным кпд турбины η_α , равным отношению элементарной работы δl_x политропного процесса к элементарной работе δl_s эквивалентного изоэнтропного процесса.

3.9. Водяной пар с начальными параметрами p_1 и T_1 и конечным давлением p_2 и температурой T_2 в конденсаторе совершает работу в паровой турбине (рис. 10). Найти выражение для работы, совершаемой одним килограммом пара, полагая процесс расширения пара в турбине адиабатическим.

а. Учесть потери работы на трение, перемешивание и т. п.

б. Определить приращение степени сухости пара на выходе из турбины

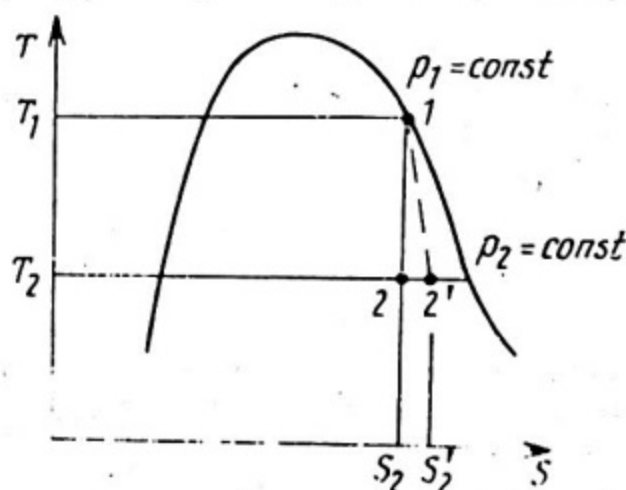


Рис. 10



Рис. 11

$\Delta x = x_2' - x_2$, вызванное потерями работы.

3.10. Движение и ТД-состояние движущегося газа в канале (рис. 11) описывается двумя уравнениями: уравнением сохранения импульса

$$\frac{dw}{dz} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{dp}{dz} - f - f_{тр} \quad (a)$$

и первым началом ТД

$$dh = \delta q + v dp, \quad (б)$$

где w — средняя по сечению канала скорость потока; ρ — плотность; z — координата; f — внешние силы, действующие на единицу массы газа; $f_{тр}$ — силы трения в расчете на единицу массы газа.

а. Получить термодинамическое уравнение потока

$$\frac{d}{dz} \left(h + \frac{w^2}{2} \right) = \dot{q} - l,$$

где $l = f w$ — полезная внешняя работа; $\dot{q}$ — количество теплоты, подводимой от внешнего источника к 1 кг газа. Убедиться в том, что теплота трения не входит в это уравнение.

б. Показать, что при стационарном истечении идеального газа через сопло Лавали без подвода теплоты, совершения работы и в отсутствии сил трения в минимальном /критическом/ сечении сопла достигаются значения температуры $T_{кр}$ и $\rho_{кр}$, равные

$$T_{кр} = T_0 \left(\frac{2}{1+\kappa} \right), \quad \rho_{кр} = \rho_0 \left(\frac{2}{1+\kappa} \right)^{C_p/R}, \quad \kappa = C_p/C_v.$$

в. Показать, что в критическом сечении сопла Лавали скорость газа равна местной скорости звука

$$w_{кр} = w_{zv} = \sqrt{\kappa R T_{кр} M}.$$

3.11. Процесс течения газа через пористую теплоизоляционную перегородку можно считать изоэнтальпийным ($h = \text{const}$). Происходящее при этом изменение температуры газа можно описать с помощью коэффициента Джоуля—Томсона $j = (\partial T / \partial p)_h$.

а. Показать, что коэффициент Джоуля—Томсона равен

$$j = \frac{v}{c_p} (\alpha_p T - 1).$$

б. Убедиться, что для идеального газа $j=0$.

в. Показать, что для газа Ван-дер-Ваальса

$$j = \frac{2a/V - 3ab/V^2 - bp}{C_p(p - a/V^2 + 2ab/V^3)}.$$

г. Получить уравнение кривой инверсии $j(p, v)=0$ для газа Ван-дер-Ваальса.

д. Показать, что для газа Ван-дер-Ваальса давление, соответствующее максимуму на кривой инверсии $p_i = p_i(v)$, равно $p_{i0} = 9 p_{кр}$, а температура $T_{i0} = 3 T_{кр}$.

3.12. Сообщающиеся сосуды разделены полупроницаемой мембраной (рис. 12), пропускающей растворитель, но не пропускающей растворенное вещество. В приближении теории идеального раствора в состоянии ТД-равновесия химические потенциалы растворителя по обе стороны от мембраны равны между собой:

$$\begin{aligned} \mu_1(p^+; T) + RT \ln x_1^+ &= \\ &= \mu_1(p^-; T) + RT \ln x_1^-, \end{aligned}$$

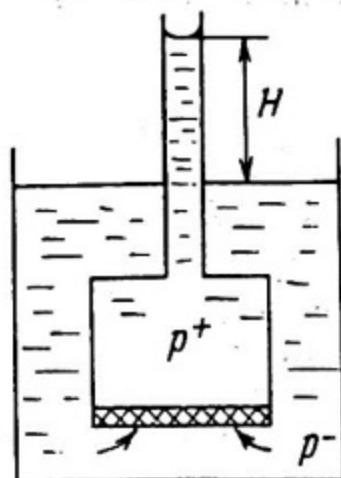


Рис. 12

где x_1 — мольная доля растворителя;

$x_2 \ll 1$ — мольная доля растворенного

вещества; знаки «+» и «-» обозначают внутренний и внешний сосуды соответственно.

Во внутреннем сосуде находится раствор, а во внешнем — чистый растворитель.

Показать, что на мембране возникает осмотический перепад давления, который дается уравнением Вант-Гоффа:

$$p_{\infty} = p^+ - p^- = n_2 R T,$$

где n_2 — молярная концентрация растворенного вещества.

3.13. В многокомпонентной смеси или растворе химический потенциал j -го компонента является функцией давления, температуры и мольной концентрации $\mu_j(p; T; x_j)$ и отличается от химического потенциала этого компонента в отдельности (при $x_j=1$) при тех же температуре и давлении:

$$\mu_i(T; p; x_i) = \mu_i(T; p) + \Delta \mu_i(p; T; x_i).$$

Показать, что в случае смеси идеальных газов или идеальных растворов изменение химического потенциала равно

$$\Delta \mu_i(T; p; x_i) = R T \ln x_i.$$

3.14. Вода, содержащая растворенную в ней соль, кипит при более высокой, а замерзает при более низкой температуре, чем дистиллированная вода. Этот эффект объясняется законом Рауля, согласно которому в состоянии ТД-равновесия химические потенциалы газообразной и жидкой фаз любой компоненты равны между собой. Используя результаты задачи 3.13, показать, что относительное смещение температуры фазового равновесия системы «вода — соль» определяется соотношением:

$$\frac{T - T_0}{T_0} = \frac{R T_0}{r} x_2,$$

где T_0 — температура фазового равновесия в дистиллированной воде; x_2 — мольная доля соли; r — теплота фазового перехода.

3.15. Свойства идеального квантового газа вблизи абсолютного нуля не зависят от температуры. Внутренняя энергия системы из N частиц зависит только от объема, занимаемого системой. Из кинетической теории известно, что давление и внутренняя энергия связаны между собой соотношением:

$$pV = \frac{2}{3} U(V).$$

Найти зависимость внутренней энергии от объема: $U = U(V)$.

3.16. Полость объемом V внутри тела, имеющего температуру T , заполнена фотонным газом. Число фотонов в объеме не определено, поскольку они рождаются и погибают на стенках полости. Внутренняя энергия этого газа в расчете на единицу объема зависит только от температуры $U = U(T)$. Давление фотонного газа на зеркальную стенку равно $p = \frac{1}{3} U$:

Используя основное уравнение термодинамики, получить вид зависимости внутренней энергии от температуры. Найти теплоемкость, энтропию и термодинамический потенциал Гиббса для единицы объема фотонного газа.

3.17. Теплоемкость многоатомных газов возрастает с увеличением температуры вследствие возбуждения колебательных степеней свободы молекул. Для осциллятора с частотой основных колебаний ν энергия «нулевых» колебаний равна $h\nu/2$; с ростом температуры происходит возбуждение колебаний на

кратных частотах $2\nu, 3\nu, \dots$. Полагая, что вероятность возбуждения n -й гармоники описывается распределением Больцмана

$$P_n \sim \exp\left(-\frac{n h \nu}{k_B T}\right),$$

определить среднюю энергию осциллятора при температуре T .

Найти выражение для колебательной теплоемкости одного моля двухатомного газа.

3.18. В сосуде постоянного объема V находится N идентичных частиц при постоянной температуре T . Вследствие ограничения движения частиц стенками объема энергия частиц квантуется, причем, в классической статистике число частиц, размещенных на некотором энергетическом уровне, не ограничивается. Пусть с энергетического уровня ϵ_k удаляется одна частица. Используя для описания этого процесса основное уравнение термодинамики и уравнение Больцмана $S = k_B \ln W$, найти выражение для вероятности распределения частиц по энергиям.

4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

4.1. Имеется изолированная двухфазная система жидкость — пар, внутренняя энергия $U = U' + U''$, объем $V = V' + V''$ и полное число частиц $N = N' + N''$ в которой постоянны. Общим условием равновесия такой системы является максимум энтропии $S = S' + S''$. Используя основное уравнение термодинамики с переменным числом частиц ($T dS = dU + p dV - \mu dN$), покажите, что из условия экстремума следуют частные условия фазового равновесия двухфазной однокомпонентной системы: $p' = p''$, $T' = T''$ и $\mu' = \mu''$.

4.2. Полагая удельную теплоту фазового перехода жидкость — пар r постоянной величиной, покажите, что давление насыщенного пара изменяется с температурой по экспоненциальному закону:

$$p \sim \exp\left(-\frac{r}{RT}\right).$$

4.3. Получите выражение для теплоемкости жидкости c' и пара c'' на линии насыщения и найдите температурную зависимость теплоты $r(T)$ фазового перехода для однокомпонентной двухфазной системы.

4.4. Теплота плавления льда при температуре 0°C и давлении 1 атм равна 80 ккал/кг. Отношение удельного объема льда $v_{\text{л}}$ к удельному объему воды $v_{\text{в}}$ равно 1,091. Оцените смещение

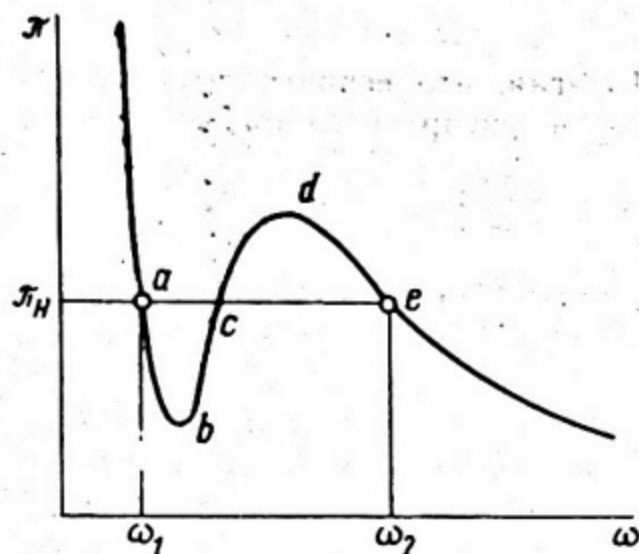


Рис. 13

точки плавления с ростом давления, используя уравнение Клапейрона—Клаузиуса.

4.5. Согласно теории устойчивости ТД-состояния области ab и de на изотерме Ван-дер-Ваальса устойчивы, а область bd неустойчива (рис. 13). Таким образом, точки экстремума изотермы b и d являются предельными для метастабильных состояний соответственно

но перегретой жидкости и переохлажденного пара.

а. Используя уравнение Ван-дер-Ваальса в обобщенных координатах $\tau = T/T_{кр}$, $\pi = p/p_{кр}$ и $\omega = v/v_{кр}$:

$$\pi = \frac{8\tau}{3\omega - 1} - \frac{3}{\omega^2},$$

получите уравнение кривой для предела метастабильного состояния (уравнение **спинодали**).

б. Воспользовавшись правилом Максвелла, выражающим равенство площадей фигур abc и cde (см. рис. 13), получите систему уравнений, описывающих кривую насыщения вандерваальсовской жидкости и пара (уравнение **бинодали**).

4.6. В жидкости, находящейся при давлении насыщения p_* и перегретой относительно температуры насыщения $T = T_* + \Delta T$, возможно термодинамически равновесное существование пузырька пара с внутренним давлением $p = p_* + \frac{2\sigma}{a}$ (σ — поверхностное натяжение жидкости, a — радиус пузырька пара).

Используя условие химического равновесия жидкость — пар с неодинаковым давлением фаз $\mu''(p, T) = \mu'(p_*, T)$, найдите уравнение связи между перегревом жидкости ΔT и радиусом a пузырька пара.

Покажите, что при заданной величине перегрева ΔT равновесие не является устойчивым, и равновесный радиус парового зародыша в этом смысле можно назвать критическим.

4.7. Из опыта известно, что в плоскости контакта двух разнородных проводников существует двойной электрический слой и устанавливается контактная разность потенциалов между этими проводниками.

Используя основное уравнение термодинамики с учетом работы сил электрического поля ($dU = T dS - p dV + \phi dQ_c + \mu dN$) и общее условие термодинамического равновесия для изолированной ТС, найдите выражение для контактной разности потенциалов между двумя телами.

4.8. Нагревающийся у поверхности Земли воздух поднимается в поле сил тяжести, одновременно расширяясь вследствие падения давления с высотой. Полагая процесс адиабатическим, найдите выражение для вертикального градиента температуры.

Оцените адиабатический градиент температуры в нижней части атмосферы, считая воздух идеальным газом.

Объясните, почему на больших высотах температура воздуха вновь возрастает.

4.9. Смесь из n реагирующих между собой идеальных газов находится в состоянии равновесия при постоянном давлении p и температуре T . Основываясь на принципе минимума термодинамического потенциала Гиббса Φ смеси, определите константу химического равновесия $K(T)$ в законе «действующих масс»:

$$\prod_{k=1}^n a_k^{\nu_k} = K(T).$$

Здесь $a_k = p_k/p_0$ — активность k -й компоненты; p_k — парциальное давление; (p_0, T_0) — давление и температура в стандартных условиях.

4.10. Концентрация свободных электронов n_e в полупроводнике или плазме описывается уравнением

$$n_e = C T^{3/2} \exp\left(-\frac{\epsilon_0 - \mu}{kT}\right),$$

где ϵ_0 — энергетическая граница зоны проводимости; μ — химический потенциал электронов проводимости, причем для газа Больцмана $\mu < \epsilon_0$.

В статистической физике для коэффициента C выводится выражение

$$C = 2(2\pi m_e k)^{3/2} / h^3,$$

где m_e — масса электрона, k и h — постоянные Больцмана и Планка.

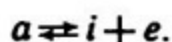
Получите термодинамическим методом выражение для концентрации электронов $n_e(T, \mu)$ в зависимости от температуры и химического потенциала с точностью до постоянной C .

4.11. В низкотемпературной плазме концентрация ионов n_i и электронов проводимости n_e описывается уравнением Саха:

$$\frac{n_i n_e}{n_a} = \frac{(2\pi m_e k)^{3/2}}{h^3} \cdot T^{3/2} \exp\left(-\frac{I}{kT}\right),$$

где n_a — концентрация нейтральных атомов в плазме, m_e — масса электрона, I — энергия ионизации атома.

С точностью до постоянного множителя получите это уравнение, рассматривая ионизацию как химическую реакцию распада атома a на ион i и электрон e :



4.12. ТД-равновесие системы может быть устойчивым или неустойчивым. Необходимым и достаточным условием устойчивости ТД-равновесия служит неравенство $\delta L_{\min} > 0$ для минимальной работы, затрачиваемой от внешнего источника на отклонение системы от состояния равновесия (p_0, T_0). Минимальная работа достигается в обратимом процессе, и для нее может быть использовано выражение (см. решение задачи 3.4)

$$\delta L_{\min} = \delta U - T_0 \delta S + p_0 \delta V.$$

а. Покажите, что условие устойчивости равновесия с использованием приведенного выражения для $\delta L_{\min}$ описывается неравенством

$$\delta S \delta T - \delta p \delta V > 0.$$

б. Рассматривая поочередно процессы $V = \text{const}$, $p = \text{const}$, $T = \text{const}$ и $S = \text{const}$, получите четыре неравенства

$$C_v > 0, \quad C_p > 0, \quad -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T > 0, \quad -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S > 0.$$

4.13. Известная формула Больцмана $S = k \ln W$, связывающая энтропию системы S с ее термодинамической вероятностью, справедлива как для равновесного, так и неравновесного состояний. Посредством этой формулы с точностью до постоянного множителя A можно определить вероятность отклонений изолированной системы от состояния равновесия (S_0, T_0):

$$P = A \exp\left(\frac{S - S_0}{k}\right).$$

Показать, что вероятность малого отклонения системы от состояния равновесия описывается уравнением

$$p = A \exp\left(-\frac{\delta L_{\min}}{k T_0}\right),$$

где $\delta L_{\min} = -T_0 \delta S$ — минимальная работа внешнего источника, необходимая для отрицательного отклонения энтропии от равновесного значения: $\delta S = S - S_0 < 0$.

4.14. Рассматривается изолированная система, включающая термостат с температурой T_0 и малую подсистему с числом частиц N . В результате термодинамических флуктуаций термостат совершает некоторую малую работу δL , приводящую к отклонению ТД-переменных выделенной подсистемы от состояния равновесия с вероятностью (см. решения задач 4.12 и 4.13)

$$p = A \exp\left[-\frac{1}{2kT_0}(\delta T \delta S - \delta p \delta V)\right].$$

Покажите, что в случае независимых переменных (V, T) вероятность ТД-флуктуаций температуры и объема малой подсистемы описывается гауссовой зависимостью

$$p = A \exp\left\{-\frac{1}{2}\left[\frac{(\delta T)^2}{(\delta T)^2} + \frac{(\delta V)^2}{(\delta V)^2}\right]\right\},$$

где средние квадраты отклонений температуры и объема соответственно равны

$$\overline{(\delta T)^2} = \frac{k T_0^2}{C_V}; \quad \overline{(\delta V)^2} = -k T_0 \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T,$$

$C_V = c_v N$ — изохорная теплоемкость подсистемы, c_v — удельная изохорная теплоемкость в расчете на одну частицу.

ОТВЕТЫ И РЕШЕНИЯ

1.1. Указание: воспользоваться выражением дифференциала функции $p = p(V, T)$:

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

и рассмотреть случай $p = \text{const.}$

1.2. а) $\alpha_p = 1/T$; $\beta_T = 1/p$; $\gamma_V = 1/T$;

б) $\alpha_p = \frac{1}{T} (1 + b/(V-b) - 2a(V-b)/(V^2 R T))^{-1}$;

$\beta_T = (V R T / (V-b)^2 - 2a/V^2)^{-1}$; $\gamma_V = R/(p(V-b))$.

Указание: при выводе выражения для α_p воспользоваться уравнением состояния произвольной ТС в частных производных:

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

1.3. а. Ограничиваясь линейным приближением для вариации удельной теплоты δq и учитывая, что вариации независимых переменных можно приравнять их дифференциалам, получим:

$$\delta q \approx \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial q}{\partial v} \right)_T dv \approx \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial q}{\partial p} \right)_T dp.$$

Из сопоставления полученного выражения с выражением, приведенным в условии задачи, следует, что

$A = (\partial q / \partial T)_v \equiv c_v$ — удельная теплоемкость при постоянном объеме;

$B = (\partial q / \partial v)_T \equiv \lambda^v$ — скрытая теплота изменения объема;

$C = (\partial q / \partial T)_p \equiv c_p$ — удельная теплоемкость при постоянном давлении;

$D = (\partial q / \partial p)_T \equiv \lambda^p$ — скрытая теплота изменения давления.

б. Используя правую часть полученного в п. а выражения и выражая производные через термодинамические коэффициенты c_v , c_p , λ^v и λ^p , получим:

$$c_v dT_v = c_p dT_v + \lambda^p dp_v \quad \text{при } v \approx \text{const};$$

$$c_p dT_p = c_v dT_p + \lambda^v dv_p \quad \text{при } p \approx \text{const}.$$

Отсюда непосредственно следуют необходимые соотношения.

1.4. Полученные в задаче 1.3 выражения для элементарного приращения теплоты в случае адиабатических условий имеют вид:

$$c_v dT_s + \lambda^v dv_s = 0 \text{ и } c_p dT_s + \lambda^p dp_s = 0,$$

где индекс S обозначает адиабатичность условий. Отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s = \frac{c_v}{c_p} \cdot \frac{\lambda^p}{\lambda^v}. \quad (a)$$

Из соотношения, полученного в п. 6 задачи 1.3, следует, что

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{\lambda^p}{\lambda^v}. \quad (б)$$

Выразив левые части выражений (а) и (б) через термодинамические коэффициенты β_s и β_T и поделив их друг на друга, получим необходимое соотношение.

$$1.5. v_k = 3b; \quad T_k = 8a/(27bR); \quad p_k = a/(27b^2); \quad z_k = 3/8.$$

1.6. а. Используя выражение, приведенное в условиях задачи 1.3 (п. 6), и уравнение состояния для одного моля идеального газа $pV = RT$, нетрудно получить: $\lambda^v = p$; $\lambda^p = -V$.

б. Взяв за исходное то же выражение, что и при решении п. а и определив из уравнения состояния Ван-дер-Ваальса ($p = RT/(V-b) - a/V^2$) производные $(\partial p/\partial T)_v$ и $(\partial V/\partial T)_p$, нетрудно получить:

$$\lambda^p \approx -(V-b)(1 + 2a/(RTV));$$

$$\lambda^v \approx \left(\frac{2a(V-b)}{V^3} - \frac{RT}{V-b} \right) \left(1 + \frac{2a}{RTV} \right).$$

1.7. С учетом определения термодинамического коэффициента сжимаемости, приведенного в задаче 1.1, и выражения, связывающего изотермический и адиабатический коэффициенты сжимаемости (см. условия задачи 1.4), модуль всестороннего сжатия можно представить в виде:

$$K_s = 1/\beta_s = \kappa \beta_T, \quad \text{где } \kappa \equiv C_p/C_v.$$

Тогда для скорости звука имеем: $w_{33} = \sqrt{\gamma p / \rho}$. Подставляя в последнюю формулу значения изотермических коэффициентов сжимаемости для идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса, полученные в задаче 1.2, будем окончательно иметь:

а) идеальный газ — $w_{33} = \sqrt{R T \gamma / M}$;

б) газ Ван-дер-Ваальса — $w_{33} =$
 $= \sqrt{\gamma V (V R T / (V - b)^2 - 2 a / V^2)} / M$.

В случае разреженного газа Ван-дер-Ваальса $V \gg b$ и тогда

$$w_{33} \approx \sqrt{(p V - a / V) \gamma / M} = \sqrt{\frac{R T \gamma}{M} \left(1 - \frac{2 a}{V R T} \right)}.$$

M и V — молекулярная масса и молекулярный объем газа.

1.8. а. Элементарная работа, совершаемая источником тока по созданию магнитного поля и намагничиванию сердечника за время dt , равна:

$$\delta L = \varepsilon I dt, \quad (a)$$

где I — ток, протекающий через обмотку соленоида; ε — эдс индукции. В соответствии с законом индукции $\varepsilon = n S \frac{dB}{dt}$ (n — число витков в обмотке соленоида; S — площадь сечения сердечника; B — модуль вектора магнитной индукции). Согласно теореме о циркуляции вектора напряженности магнитного поля H , для соленоида имеем: $H l = n I$ (где l — длина соленоида). Учитывая, что величина магнитной индукции связана с напряженностью H магнитного поля и намагниченностью M вещества сердечника соотношением $B = \mu_0 H + M$ (μ_0 — магнитная проницаемость вакуума), и подставляя приведенные выше соотношения для ε , I и B в выражение (а), получим:

$$\delta L = V \left(\int_0^H d \left(\frac{\mu_0 H^2}{2} \right) + \mu_0 \int_0^M H dM \right), \quad (б)$$

где $V = l S$ — объем сердечника, находящегося в магнитном поле соленоида.

Первое слагаемое в правой части выражения (б) соответствует работе по созданию магнитного поля в вакууме, а второе — работе намагничивания сердечника.

б. Если рассматривать цикл перемангничивания, то первое слагаемое в выражении (б) будет равно нулю и тогда

$$L_0 = \mu_0 V \oint H dM = V \oint H dB.$$

Эта работа равна площади, ограниченной кривой перемагничивания, умноженной на объем сердечника. Из-за необратимых процессов, происходящих при выполнении цикла перемагничивания, она превращается в теплоту.

1.9. Работа по зарядке конденсатора может быть определена через работу по переносу элементарного заряда dQ , между обкладками конденсатора с разностью потенциалов u :

$$\delta L = u dQ.$$

Разность потенциалов можно выразить через вектор напряженности электрического поля $\vec{E}$ между обкладками и расстояние между обкладками d :

$$u = \int_0^d \vec{E} d\vec{r} = E d,$$

а величину перенесенного заряда (в расчете на единицу площади сечения S диэлектрика) связать с изменением величины вектора электрического смещения $\vec{D}$: $dQ/S = dD$.

Тогда для работы, совершаемой источником тока по зарядке конденсатора, легко получить:

$$L = V \int \vec{E} d\vec{D} = V \int \epsilon_0 \vec{E} d\vec{E} + V \int \vec{E} d\vec{P}, \quad (a)$$

где $V = dS$ — объем диэлектрика; $\vec{P}$ — вектор поляризации диэлектрика, связанный с векторами электрического смещения и напряженности соотношением $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ (ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума). Первое слагаемое в правой части соотношения (a) соответствует работе по созданию электрического поля в вакууме. Второе слагаемое соответствует работе по электризации диэлектрика. В расчете на единицу объема она равна:

$$l = \int_0^P \vec{E} d\vec{P}.$$

1.10. Модуль упругости твердого тела E равен по определению

$$E \equiv \left(\frac{d\sigma}{d\delta} \right)_{\delta=0}.$$

Отсюда, с учетом заданной связи между σ и δ , получим

$$E = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\sigma_{\max}}{\delta_{\max}}.$$

Работа внешних сил (в расчете на единицу изменения объема) по растяжению тела до разрушения равна:

$$l = \int_0^{\delta_{\max}} \sigma d\delta = \frac{2}{\pi} \sigma_{\max} \delta_{\max} = \frac{\sigma_{\max}^2}{E} = \frac{4}{\pi^2} \delta_{\max}^2 E.$$

1.11. При отсутствии сил молекулярного притяжения уравнение Ван-дер-Ваальса принимает вид: $p = RT/(V-b)$ и тогда $z = V/(V-b)$.

Сравнивая полученное значение z со значением, заданным в условиях задачи, получим:

$$b = \frac{4 - 2\eta - \eta^2/2}{1 + \eta + \eta^2 - 3\eta^3/2} \cdot \frac{\pi d^3}{6}.$$

При $\eta \rightarrow 0$ коэффициент $b = 4\pi d^3/6$. С увеличением концентрации частиц величина коэффициента b уменьшается.

1.12. Система уравнений, описывающая движение двух связанных осцилляторов имеет вид:

$$\begin{cases} m \ddot{x}_1 + m \omega_0^2 \bar{x}_1 = \gamma x_2; \\ m \ddot{x}_2 + m \omega_0^2 x_2 = \gamma x_1, \end{cases}$$

где m — масса молекулы; ω_0 — собственная частота колебания; x_1, x_2 — отклонения молекул из положения равновесия; γ — силовая константа взаимодействия молекул, которая в случае характерного для газа Ван-дер-Ваальса диполь-дипольного взаимодействия равна $\gamma = e^2/(4\pi\epsilon_0 r^3)$. Принимая, что решение имеет вид $x_k = a_k e^{i\omega t}$, и подставляя его в написанную выше систему уравнений, получим характеристическое уравнение:

$$(\omega_0^2 - \omega^2)^2 = \gamma^2/m^2.$$

Отсюда частоты обобщенных колебаний равны:

$$\omega_{1,2} = \sqrt{\omega_0^2 \pm \gamma/m}.$$

Представляя энергию взаимодействия в виде разности энергий взаимодействующих и невзаимодействующих осцилляторов, получим:

$$\begin{aligned} u &= \frac{\hbar \omega_1}{2} + \frac{\hbar \omega_2}{2} - 2 \frac{\hbar \omega_0}{2} = \frac{\hbar}{2} (\sqrt{\omega_0^2 + \gamma/m} + \sqrt{\omega_0^2 - \gamma/m} - 2\omega_0) \approx \\ &\approx -\frac{1}{8} \frac{\hbar \gamma^2}{m^2 \omega_0^3} = -\frac{C}{v^6}, \end{aligned}$$

где

$$C = \frac{\hbar}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m} \right)^2 \frac{1}{\omega_0^3}$$

— постоянная молекулярного взаимодействия.

1.13. Работа сил давления, приложенных к элементарной площадке $d\Sigma$ по перемещению ее на расстояние dl , равна (рис. 14):

$$\delta^2 L = p d\Sigma dl.$$

Интегрируя последнее выражение по всей поверхности Σ , ограничивающей объем ТС V , получим:

$$\delta L = \int_{\Sigma} p d\Sigma dl = p \bar{\Sigma} dl = p dV.$$

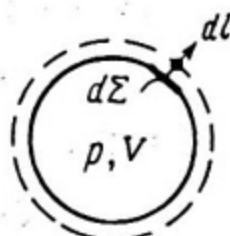


Рис. 14

2.1. Если внутренняя энергия является однозначной функцией состояния ТС, то ее элементарное изменение, вызванное притоком к ТС элементарного количества тепла δQ и выполнением ею работы δL , является полным дифференциалом:

$$dU = \delta Q - \delta L. \quad (a)$$

Проинтегрировав уравнение (a) по замкнутому контуру, соответствующему рассматриваемому ТД-процессу, получим:

$$\oint (\delta Q - \delta L) = \oint dU = 0 \text{ или } L_0 = Q_0.$$

Аналогичным образом, можно доказать эквивалентность приведенных в условиях задачи формулировок первого начала, двигаясь в обратном направлении.

2.2. В адиабатическом процессе полезная работа равна убыли внутренней энергии рабочего тела и окружающей среды:

$$\delta l_n = -d(u + E_\infty).$$

Для рабочего тела цилиндра (см. рис. 3, а) $du = -p dv$; для окружающей среды в этом случае $dE_\infty = p' dv$. Отсюда $\delta l_n = (p - p') dv$.

Для рабочего тела турбины (см. рис. 3, б) также $du = -p dv$; однако для окружающей среды $dE_\infty = -d(pv) = -p dv - v dp$. Отсюда $\delta l_n = -v dp$.

2.3. Указание: использовать для δQ выражения, полученные в задаче 1.3:

$$\delta Q = C_V dT + \lambda^V dV = C_P dT + \lambda^P dp.$$

2.4. В политропном процессе

$$\delta Q = C dT = C_V dT + \lambda^V dV = C_P dT + \lambda^P dp,$$

где $C = \text{const}$. Отсюда следует, что

$$\frac{\lambda^P}{\lambda^V} \cdot \frac{dp}{dV} = \frac{C - C_P}{C - C_V} = n = \text{const}.$$

Кроме того, для идеального газа $\lambda^V = p$, $\lambda^P = -V$. Тогда

$$\frac{dp}{p} + n \frac{dV}{V} = 0,$$

и отсюда следует $pV^n = \text{const}$ (уравнение политропного процесса для идеального газа). Теплоемкость в политропном процессе:

$$C = \frac{C_P - n C_V}{1 - n} = C_V \frac{\kappa - n}{1 - n},$$

где $\kappa = C_P / C_V$.

Из последнего выражения видно, что если показатель политропы изменяется в пределах от 1 до κ , то теплоемкость отрицательна. Для изобарического процесса $n=0$ и $C=C_P$; для изохорического процесса $C=C_V$ и $n \rightarrow \infty$; для изотермического процесса $n=1$ и $C \rightarrow \infty$; для адиабатического процесса $n=\kappa$ (поэтому κ называют также показателем адиабаты) и $C=0$.

2.5. В случае идеального газа $pV = RT$, $U = U^0(T)$, и тогда имеем:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \oint \frac{dU + p dV}{T} = \oint \frac{dU^0(T)}{T} + R \oint \frac{dV}{V} = 0,$$

так как каждое из слагаемых по отдельности равно нулю (вследствие равенства нулю интеграла от функции одной переменной по замкнутому контуру).

В случае газа Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad U = U^0(T) - \frac{a}{V},$$

и тогда

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \oint \frac{dU^0(T)}{T} + R \oint \frac{dV}{V-b} = 0.$$

2.6. В общем случае соотношение $\oint \delta Q/T = 0$ выполняется при условиях $C_V = C_V(T)$, $\lambda^V = A(V)T$ или $C_p = C_p(T)$, $\lambda^p = B(p)T$. Доказательство аналогично доказательству, приведенному в задаче 2.5.

2.7. а. Для нахождения разности $C_p - C_V$ можно воспользоваться соотношениями, приведенными в условиях задачи 1.3, и первым началом термодинамики:

$$C_p - C_V = \lambda^V (\partial V / \partial T)_p = ((\partial U / \partial V)_T + p) (\partial V / \partial T)_p. \quad (a)$$

Для моля идеального газа $pV = RT$ и $U = U^0(T)$. Отсюда получим, используя выражение (a):

$$C_p - C_V = pR/p = R.$$

Для моля газа Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \text{ и } U = U^0(T) - \frac{a}{V}.$$

Отсюда находим, используя выражение (a):

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

б. Воспользовавшись основным уравнением термодинамики и выражением для элементарного количества теплоты, приведенным в задаче 1.3:

$$\begin{aligned} T dS &= \delta Q; \\ \delta Q &= C_V dT + \lambda^V dV, \end{aligned}$$

нетрудно получить, что

$$\Delta S = S(T; V) - S(T_0 V_0) = \int_{T_0}^T \frac{C_V dT}{T} + \int_{V_0}^V \frac{\lambda^V dV}{T}.$$

Для идеального газа $C_V = \text{const}$, $\lambda^V = p$. Откуда находим

$$\Delta S = C_V \ln(T/T_0) + R \ln(V/V_0) = R \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{C_V/R} \cdot \left(\frac{V}{V_0} \right) \right).$$

Для газа Ван-дер-Ваальса

$$\lambda^V = \frac{RT}{V-b}, \quad C_V \neq f(T)$$

и, следовательно,

$$\Delta S = R \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{C_{v/R}} \left(\frac{V-b}{V_0-b} \right) \right).$$

в. Для адиабатического процесса $\Delta S = 0$, и тогда из п. б) следует, что для идеального газа уравнение адиабаты имеет вид:

$$T^{C_{v/R}} V = \text{const} \text{ или } T^{1/(\kappa-1)} V = \text{const},$$

где $\kappa \equiv C_p/C_v$.

Переходя с помощью уравнения состояния к координатам $p-V$, получим: $p V^\kappa = \text{const}$.

Аналогичным образом можно получить для газа Ван-дер-Ваальса

$$T^{C_{v/R}} (V-b) = \text{const} \text{ или } \left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V-b)^\kappa = \text{const}.$$

2.8. Указание: Представить произвольный цикл в виде совокупности i элементарных циклов Карно; воспользоваться теоремой Карно, представив доказываемое соотношение в виде:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \lim_{i \rightarrow \infty} \sum_i ((\delta Q/T)_{i \text{ подв}} - (\delta Q/T)_{i \text{ отв}}) = 0.$$

2.9. Работа кругового процесса равна площади цикла в координатах $p-v$ или в координатах $T-s$. Для элементарного цикла (см. рис. 4) имеем:

$$(v'' - v') dp = (s'' - s') dT.$$

Отсюда дифференциальное уравнение для линии насыщения

$$\left(\frac{df}{dT} \right)_n = \frac{s'' - s'}{v'' - v'} = \frac{r(T_n)}{T_n(v''(T_n) - v'(T_n))},$$

где индексы «'» и «''» обозначают жидкость и пар соответственно на линии насыщения.

2.10. а. Работа процесса в рассматриваемом элементарном цикле в единицу времени может быть описана следующими соотношениями:

$$d\dot{L} = I d\varepsilon = I \alpha_{AB} dT = (\dot{S}_B - \dot{S}_A) dT = \dot{Q}_2 dT/T = \Pi I dT/T.$$

Отсюда следует, что $\alpha_{AB} = \Pi/T$.

Изменение энтропии за цикл равно нулю, то есть,

$$\oint dS = \oint d\left(\frac{Q_2}{T}\right) + \oint \frac{(dQ_A - dQ_B)}{T} =$$

$$= \oint I \left(d\left(\frac{\Pi}{T}\right) + \frac{\tau_A - \tau_B}{T} dT \right) = 0.$$

Из равенства нулю подинтегрального выражения можно получить:

$$\tau_A - \tau_B = -T \frac{d}{dT} \left(\frac{\Pi}{T} \right) = -T \frac{d\alpha_{AB}}{dT}.$$

6. Коэффициент Пельтье представляет собой теплоту перехода одного кулона электронного газа между проводниками А и Б, которую можно выразить через изменение энтропии:

$$\Pi = (S_B - S_A) T.$$

Выражая Π через коэффициент термоэдс α_{AB} получим

$$\alpha_{AB} = S_B - S_A = \alpha_B - \alpha_A,$$

т. е. дифференциальный коэффициент термоэдс можно представить как разность коэффициентов абсолютных термоэдс отдельных проводников, и при этом $\alpha_A - S_A = \tau_B = S_B$. Коэффициент Томсона можно также выразить через энтропию:

$$\tau = T d\alpha/dT = T dS/dT = C_e.$$

Таким образом, абсолютный коэффициент термоэдс материала имеет физический смысл энтропии одного кулона электронного газа, а коэффициент Томсона — смысл теплоемкости (C_e).

2.11. Воспользовавшись приближенной формулой Стирлинга $\ln(N!) \approx N \ln N - N$, представим энтропию в виде:

$$S = -k_B N (p_1 \ln p_1 + p_2 \ln p_2).$$

Учитывая, что $p_1 + p_2 = 1$, выразим S через u и $\varepsilon_1, \varepsilon_2$:

$$S = -\frac{k_B N}{e_2 - e_1} \left((\varepsilon_2 - u) \ln \left(\frac{\varepsilon_2 - u}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \right) + (u - \varepsilon_1) \ln \left(\frac{u - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \right) \right),$$

где $u = U/N$ — средняя внутренняя энергия, приходящаяся на одну частицу.

При $\dot{V} = \text{const}$ сохраняются неизменными энергетические уровни ε_1 и ε_2 . Температура определяется соотношением:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = N \left(\frac{\partial u}{\partial S} \right)_{\varepsilon_1, \varepsilon_2} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{k_B} (\ln(p_1/p_2))^{-1}.$$

Отсюда следует, что энтропия достигает максимума при $P_1 = P_2 = \frac{1}{2}$, при этом $T \rightarrow \pm \infty$. В крайних состояниях (при $P_1 = 0$ или $P_2 = 0$) $T = 0$.

Теплоемкость при постоянном объеме в расчете на одну частицу:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = k_B \frac{(e_2 - u)(u - e_1)}{e_2 - e_1}.$$

Качественное изменение S , T и c_v в зависимости от энергии системы представлено на рис. 15.

2.12. Воспользовавшись для $C_p - C_v$ соотношением, приведенным в условиях задачи 1.3, и учитывая, что $\lambda^V = T(\partial p / \partial T)_V$, получим:

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

Выразив γ_V через α_p и β_T с помощью уравнения состояния газоподобной системы в термодинамических коэффициентах $\alpha_p = \rho \beta_T \gamma_V$, приходим к выражению:

$$C_p - C_v = V T \alpha_p^2 / \beta_T.$$

2.13. Выражая с помощью основного уравнения равновесной

термодинамики термодинамические коэффициенты α_p , β_T , γ_V , λ^V , λ^p , C_v и C_p через частные производные энтропии, получим:

$$\alpha_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T;$$

$$\beta_T = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T / V \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T;$$

$$\gamma_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T;$$

$$\lambda^V = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T;$$

$$\lambda^p = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T;$$

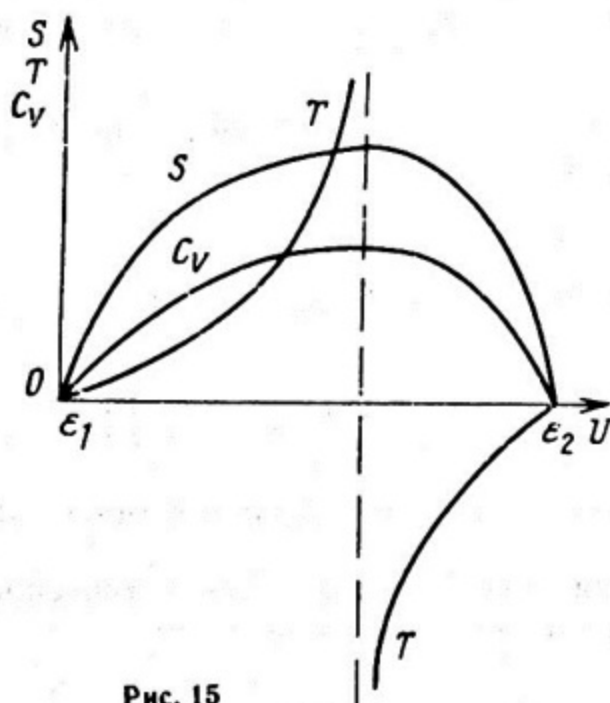


Рис. 15

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V; \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P.$$

Применяя к полученным соотношениям третье начало термодинамики, нетрудно убедиться что все они, кроме β_T , стремятся к нулю при $T \rightarrow 0$.

2.14. Для парамагнетика основное уравнение термодинамики имеет вид:

$$T dS = dU - H dM, \quad (a)$$

где M — величина вектора намагниченности, а H — напряженность магнитного поля.

В соответствии с законом Кюри $M = \chi H = cH/T$ ($c = \text{const}$). Из соотношения (a) следует, что $(\partial S / \partial H)_T = (\partial M / \partial T)_H$. Или с учетом закона Кюри:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = -\frac{cH}{T^2} \rightarrow -\infty \quad \text{при} \quad T \rightarrow 0,$$

что противоречит третьему началу.

$$3.1. \text{ а. } dH = T dS + V dp + \sum_i \mu_i dN_i;$$

$$dF = -S dT - p dV + \sum_i \mu_i dN_i;$$

$$d\Phi = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dN_i.$$

6. Выражения для элементарных приращений этих функций $d(pV)$ и $d(TS)$ равны:

$$d(pV) = \left(\frac{\partial(pV)}{\partial V} \right)_P dV + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial P} \right)_V dP;$$

$$d(TS) = \left(\frac{\partial(TS)}{\partial S} \right)_T dS + \left(\frac{\partial(TS)}{\partial T} \right)_S dT.$$

Они действительно являются полными дифференциалами (а сами функции — потенциалами), так как их смешанные вторые производные равны между собой:

$$\frac{\partial^2(pV)}{\partial V \partial P} = 1 = \frac{\partial^2(pV)}{\partial P \partial V}; \quad \frac{\partial^2(TS)}{\partial S \partial T} = 1 = \frac{\partial^2(TS)}{\partial T \partial S}.$$

в. Соотношения Максвелла можно получить, приравняв друг к другу вторые смешанные производные для каждой потенциальной функции.

г. Рассматривая химический потенциал как функцию интенсивных переменных p и T :

$$\mu_i = \mu_i(p; T); \quad d\mu_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, N_{j \neq i}} dT + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, N_{j \neq i}} dp,$$

и заменяя с помощью соотношений Максвелла частные производные от μ_i , получим необходимое уравнение.

3.2. а. Указание: использовать соотношения

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \text{ и } C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P,$$

следующие из основного уравнения термодинамики.

б. Если C_V не зависит от объема, то из п. а) следует, что $\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} = 0$. Интегрируя по T , получим: $p = A(v)T + B(v)$.

3.3. Интегрируя выражения для dH и dS (см. задачу 3.1) сначала по T при $p = p_0$, а затем по p при $T = \text{const}$, получим:

$$H(p_0; T) = H_0 + \int_{T_0}^T C_p(T) dT;$$

$$S(p_0; T) = S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p(T)}{T} dT;$$

$$H(p; T) = H(p_0; T) + \int_{p_0}^p (V + \lambda^H) dp;$$

$$S(p; T) = S(p_0; T) + \int_{p_0}^p \frac{\lambda^S}{T} dp.$$

Для системы с постоянным числом частиц имеем:

$$\begin{aligned} \mu(p; T) &= \Phi(p; T)/N = (H(p; T) - TS(p; T))/N = \\ &= \frac{1}{N} \left(H(p_0; T) - TS(p_0; T) + \int_{p_0}^p V dp \right) = \mu(p_0; T) + \int_{p_0}^p v dp. \end{aligned}$$

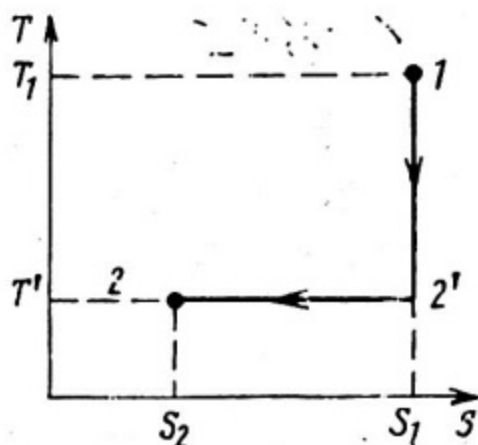


Рис. 16

Таким образом, для нахождения $H(p; T)$, $S(p; T)$ и $\mu(p; T)$ необходимо, кроме перечисленных в условиях величин знать зависимость от давления V и λ^p при температуре T .

3.4. Максимальная работа совершается в обратимом процессе. Единственно возможный обратимый процесс, исключаящий теплообмен газа с окружающей средой при конечной разности температур, состоит из адиабатического участка $1 \rightarrow 2'$ и изотермы $2' \rightarrow 2$ (рис. 16) при температуре окружающей среды T' .

Работа расширения в адиабатическом процессе равна убыли внутренней энергии $L_{1 \rightarrow 2'} = U_1 - U_{2'}$, а в изотермическом — убыли свободной энергии $L_{2' \rightarrow 2} = F_{2'} - F_2$. Кроме того, над окружающей средой производится работа изменения объема при давлении p' , равная $p'(V_2 - V_1)$. В итоге получается выражение:

$$L_{\max} = -\Delta U + T' \Delta S - p' \Delta V.$$

3.5. В изобарическом процессе 3—4—1 (см. рис. 7) к 1 кг рабочего тела подводится теплота $q_1 = h_1 - h_3 = c_p(T_1 - T_2) + r_1$ (r_1 — теплота испарения при температуре T_1). Изменение энтропии при этом равно

$$s_1 - s_3 = c_p \ln(T_1/T_2) + r_1/T_1. \quad (a)$$

Работа в адиабатическом процессе расширения пара в турбине 1—2 равна $i = h_1 - h_2 = c_p(T_1 - T_2) + r_1 - x_2 r_2$ (r_2 — удельная теплота испарения при температуре T_2 ; x_2 — массовое паросодержание на выходе из турбины в г. 2). Энтропия в т. 2 равна

$$s_2 = s_3 + r_2 x_2 / T_2. \quad (б)$$

Поскольку $s_1 = s_3$, то из уравнений (a) и (б) можно найти x_2 и i :

$$x_2 = \frac{T_2}{T_1} \left(c_p \ln \frac{T_1}{T_2} + \frac{r_1}{T_1} \right).$$

$$l = c_p(T_1 - T_2 - T_2 \ln(T_1/T_2)) + r_1(1 - T_2/T_1).$$

Термодинамический кпд цикла Ренкина равен.

$$\eta_r \equiv \frac{l}{q_1} = \frac{c_p(T_1 - T_2 - T_2 \ln(T_1/T_2)) + r_1(1 - T_2/T_1)}{c_p(T_1 - T_2) + r_1}.$$

3.6. а. Полный дифференциал энергии Гиббса открытой системы, совершающей внешнюю электрическую работу εdQ_e , равен:

$$d\Phi = -S dT + V dp - \varepsilon dQ_e.$$

При постоянном давлении и постоянной температуре отсюда следует, что эдс топливного элемента определяется выражением

$$\varepsilon = - \frac{d\Phi}{dQ_e},$$

где dQ_e — элементарный электрический заряд, прошедший через внешнюю цепь. В водородно-кислородном топливном элементе в расчете на 1 моль окислителя Q_2 перетекает заряд, равный заряду 4 молей электронного газа $\Delta Q_e = 4 N_A e$, то есть

$$\varepsilon = - \frac{\Delta \Phi}{4 N_A e}.$$

$$б. \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta S}{4 N_A e}; \quad \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V}{4 N_A e},$$

где ΔV и ΔS — изменения объема и энтропии веществ, участвующих в химической реакции. Если вода удаляется в парообразной форме, то

$$\Delta V = 2 V_{H_2O} - (2 V_{H_2} + V_{O_2}) \approx - \frac{RT}{p} < 0.$$

$$в. \eta_r = \frac{L}{Q_p} = \frac{\Delta \Phi}{\Delta H} = 1 + \frac{T \Delta S}{Q_p}.$$

3.7. Считая электронный газ идеальным, в расчете на 1 электрон $p v = k_B T$ и $u = \frac{3}{2} k_B T + \varepsilon_p$ имеем:

$$s = \frac{\hbar \cdot \mu}{T} = \frac{1}{T} \left(W + \frac{5}{2} k_B T \right),$$

$$\alpha = \frac{s}{e} = \frac{k_B}{e} \left(\frac{5}{2} + \frac{W}{k_B T} \right).$$

3.8. Для изэнтропного обратимого процесса в открытой системе $dl_s = -(dh)_s$. При одинаковом перепаде давления внутренний кпд равен отношению работ политропного и изэнтропного процессов:

$$\eta_{oi} = \frac{(\partial h / \partial p)_s}{(\partial h / \partial p)_p},$$

для идеального газа $dh = c_p dT$ и $\partial h / \partial p = c_p \frac{\partial T}{\partial p}$. Используя уравнение состояния идеального газа $pV = RT$, уравнения адиабаты $pV^{c_p/c_v} = \text{const}$ и политропы идеального газа $pV^n = \text{const}$, получим:

$$\eta_{oi} = \frac{(\partial T / \partial p)_s}{(\partial T / \partial p)_p} = \frac{(1 - 1/n)}{(1 - c_v/c_p)}.$$

3.9. Работа, совершаемая 1 кг рабочего тела в обратимом адиабатическом процессе, равна убыли энтальпии $l_{1,2} = h_1 - h_2$.

а. Для аналогичного необратимого процесса $l_{1,2}' = h_1 - h_2' = l_{1,2} - T_2 \Delta S$, где ΔS — увеличение энтропии за счет необратимых процессов.

б. Приращение сухости пара можно найти из уравнения $r_2 \Delta x = T_2 \Delta S$ (где r_2 — теплота парообразования при температуре насыщения пара T_2):

$$\Delta x = T_2 \Delta S / r_2 = (1 - \eta_{oi}) l_{1,2} / r_2;$$

$$\eta_{oi} = \frac{l_{1,2}'}{l_{1,2}} = 1 - T_2 \Delta S / l_{1,2} = 1 - r_2 \Delta x / (h_1 - h_2).$$

3.10. а. Умножая уравнение сохранения импульса на скорость, получим уравнение сохранения механической энергии:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{w^2}{2} \right) = - \frac{w}{\rho} \frac{dp}{dz} - l - l_{тр},$$

где $l = f w$ — работа против внешних сил, $l_{тр} = f_{тр} w$ — работа против сил трения (в единицу времени и на единицу массы).

В уравнении (б) перейдем от дифференциала к полной производной:

$$\frac{dh}{dt} = \dot{q}' - \frac{1}{\rho} \frac{dp}{dt},$$

где $\dot{q}' = \dot{q} + \dot{q}_{тр}$ — полная теплота, подводимая к 1 кг газа в единицу времени от внешнего источника и вследствие трения.

Исключая из полученных уравнений члены с давлением, получим:

$$\frac{d}{dt} \left(h + \frac{w^2}{2} \right) = \dot{q} - l.$$

б. Без совершения полезной работы в адиабатическом потоке сохраняется сумма удельной энтальпии и кинетической энергии:

$$h + w^2/2 = h_0 = \text{const},$$

где h_0 — энтальпия «торможения», т. е. энтальпия, при давлении и температуре заторможенного потока (p_0 ; T_0 ; $w=0$).

В случае идеального газа $h_0 - h = c_p(T_0 - T)$ для адиабатического процесса $p = p_0 \Theta^n$ (где $\Theta = T/T_0$, $n = c_p/R$). Массовый расход газа определяется соотношением $\dot{M} = \rho w \Omega$ (где Ω — площадь поперечного сечения канала). Скорость потока

$$w = \sqrt{2 c_p T_0 (1 - \Theta)}.$$

Отсюда

$$\dot{M} = \rho_0 \sqrt{2 c_p T_0} \Omega \Theta^n \sqrt{1 - \Theta} = \text{const}.$$

Для минимального, критического сечения

$$\Theta_{\text{кр}} = 2n/(1+2n) = 2/(1+\kappa); \quad p_{\text{кр}}/p_0 = \Theta_{\text{кр}}^{c_p/R} = \Theta_{\text{кр}}^{\kappa/(\kappa-1)}.$$

в. Местная скорость течения в критическом сечении равна

$$w_{\text{кр}} = \sqrt{2 c_p T_0 (1 - \Theta_{\text{кр}})} = \sqrt{\kappa R T_{\text{кр}} / M}.$$

3.11. а. Из основного уравнения термодинамики следует, что $(\partial T / \partial p)_h = -(\lambda^p + v) / c_p$. С помощью соотношений Максвелла можно показать, что $\lambda^p = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$. Отсюда для коэффициента Джоуля—Томсона получается выражение:

$$j = \frac{1}{c_p} \left(T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right) = \frac{v}{c_p} (\alpha_p T - 1).$$

б. Для идеального газа $\alpha_p = 1/T$ и, следовательно, $j = 0$.

в. Используя для нахождения производной $(\partial v / \partial T)_p$ уравнение Ван-дер-Ваальса, получим необходимое выражение для j .

$$г. \quad p_j = 2a/(b v_j) - 3a/v_j^2.$$

д. Используя условие экстремума $(\partial p_j / \partial v_j)_0 = 0$, получим $v_{0j} = 3b = v_{кр}$; $p_{j0} = a/(3b^2) = 9p_{кр}$; $T_{j0} = 8a/(9bR) = 3T_{кр}$.

3.12. Подставляя в уравнение ТД-равновесия $x_1^- = 1$; $x_1^+ = 1 - x_2$, получим $\mu_1(p^+; T) - \mu_1(p^-; T) = -RT \ln(1 - x_2)$.

При условии $x_2 \ll 1$ и малой разности давлений по обе стороны мембраны, это уравнение можно линеаризовать:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T (p^+ - p^-) = RT \ln x_2.$$

Учитывая, что $(\partial \mu_1 / \partial p)_T = v_1$, получим для разбавленного раствора

$$p_{\infty} = p^+ - p^- = n_2 RT.$$

3.13. Парциальное давление j -го компонента в смеси идеальных газов $p_j = x_j p$ используется в качестве переменной в дифференциальном уравнении для химического потенциала этого компонента:

$$d\mu_j(T; p; x) = d\mu_j(T; p) = -S_j dT + v_j dp_j.$$

Изменение химического потенциала при смешении

$$\Delta \mu_j = \int (d\mu)_T = RT \ln x_j.$$

3.14. Условие фазового равновесия чистого растворителя в точке $(p_0; T_0)$ имеет вид:

$$\mu_1'(p_0; T_0) = \mu_1^*(p_0; T_0).$$

Условие фазового равновесия растворителя с растворенной в жидкой фазе солью:

$$\mu'(p; T_0) + RT_0 \ln(1 - x_2) = \mu_1^*(p; T_0).$$

Выражая изменение μ с помощью приближенной формулы

$$\Delta \mu = \mu(p; T_0) - \mu(p_0; T_0) \approx \frac{\partial \mu}{\partial p} \Delta p$$

и учитывая, что $\frac{\partial \mu}{\partial p} = v$, получим при $x_2 \ll 1$:

$$p - p_0 \approx - \frac{RT_0}{v_1 - v_1'} x_2.$$

Используя уравнение Клапейрона—Клаузиуса, связывающее давление и температуру в двухфазной равновесной системе с ее параметрами на линии равновесия:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_H = \frac{r}{T(v_1 - v_2)},$$

можно получить выражение для смещения температуры фазового равновесия:

$$T - T_0 \approx \left(\frac{dp}{dT}\right)_H (p - p_0) \approx \frac{RT_0^2}{r} x_2.$$

3.15. Из основного уравнения термодинамики следует соотношение

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

Так как для рассматриваемой системы давление не зависит от температуры, то

$$\frac{\partial U}{\partial V} + p = 0.$$

Используя уравнение состояния, получим

$$\frac{\partial U}{\partial V} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{U}{V}.$$

Откуда следует, что

$$U = \text{const}/V^{2/3}, \quad p \sim V^{-5/3},$$

т.е. с уменьшением размеров системы ее внутренняя энергия и давление возрастают.

3.16. Используя основное уравнение термодинамики, уравнение состояния и равенство смешанных производных энтропии, можно получить

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{V}{T} \right)_T = \frac{4}{3} \cdot \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{u}{T} \right),$$

из которого следует дифференциальное уравнение для внутренней энергии:

$$\frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T}.$$

Интегрируя это уравнение, получим $u = AT^4$ (A — некоторая постоянная). Отсюда следует, что для единицы объема

$$c_V = 4AT^3; \quad s = 4AT^3/3; \quad \varphi = 0.$$

Примечание: Постоянная А может быть определена из закона излучения Стефана—Больцмана, связывающего плотность потока энергии теплового излучения абсолютно черного тела с его температурой $j_q = \sigma T^4$ (где σ — известная постоянная).

3.17. Средняя энергия осциллятора равна

$$\bar{u} = \sum_{n=1}^{\infty} h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \exp(-n h \nu / (k_B T)) A.$$

Используя условие нормировки

$$\sum_{n=1}^{\infty} A \exp(-n h \nu / (k_B T)) = 1$$

и формулы для суммы бесконечной убывающей геометрической прогрессии и бесконечной суммы арифметико-геометрической прогрессии

$$\sum_{n=1}^{\infty} q^n = 1/(1-q); \quad \sum_{n=1}^{\infty} n q^n = q/(1-q)^2; \quad q < 1,$$

можно получить

$$\bar{u} = h \nu \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \right).$$

Колебательная составляющая теплоемкости одного моля двухатомного газа определяется соотношением:

$$C_{\text{кол}} = N_A \frac{d\bar{u}}{dT} = R \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \cdot \frac{1}{(e^{\Theta/T} - 1)^2},$$

где $\Theta = h \nu / k_B$ — характеристическая температура осциллятора.

3.18. При удалении частицы с уровня с энергией ϵ_k в системе изменяются внутренняя энергия $\Delta U = -\epsilon_k$, число частиц $\Delta N = -1$ и энтропия ΔS .

В исходном состоянии термодинамическая вероятность равна

$$W = \frac{N!}{N_1! \dots N_k! \dots N_k!}.$$

После удаления частицы

$$W' = \frac{(N-1)!}{N_1! \dots (N_k-1)! \dots N_k!} = W \frac{N_k}{N}.$$

Используя формулу Больцмана для энтропии $S = k_B \ln W$, получим:

$$\Delta S = S' - S = k_B \ln (N_k / N) = k_B \ln W_k,$$

W_k — вероятность нахождения частицы на уровне k .

Подстановка в основное уравнение термодинамики $T \Delta S = \Delta U + p \Delta V - \mu \Delta N$ значения ΔS , ΔU и ΔN при $\Delta V = 0$ позволяет получить выражение для W_k (распределение Больцмана):

$$W_k = \exp((\mu - \varepsilon_k) / k_B T).$$

Так как $W_k < 1$, то распределение Больцмана справедливо при $\varepsilon_k \Rightarrow \mu$, т.е. каждая из частиц должна иметь энергию, превышающую химический потенциал.

От классической статистики Больцмана можно перейти к квантовой статистике, если ввести ограничение, что на каждом уровне может размещаться лишь одна частица. Тогда

$$W_k = (1 - W_k) \exp((\mu - \varepsilon_k) / k_B T),$$

$(1 - W_k)$ — вероятность того, что k -й уровень свободен. Отсюда следует

$$W_k = \frac{1}{1 + \exp((\varepsilon_k - \mu) / k_B T)}.$$

Примечание. Хотя частица удаляется с уровня ε_k , действительная потеря энергии равна химическому потенциалу μ , так как процесс осуществляется при постоянной температуре. В результате удаления частицы уменьшаются энтропия и температура системы. Из окружающей среды втекает в систему некоторое количество тепла, обеспечивающее восстановление температуры до исходного уровня.

4.1. В изолированной двухфазной однокомпонентной системе неизменны внутренняя энергия $U = U' + U''$, объем $V = V' + V''$ и общее число частиц $N = N' + N''$. Энтропия системы $S = S' + S''$ в состоянии ТД-равновесия достигает максимального значения:

$$\begin{aligned} dS = dS' + dS'' &= \frac{1}{T'} (dU' + p' dV' - \mu' dN') + \\ &+ \frac{1}{T''} (dU'' + p'' dV'' - \mu'' dN'') = 0. \end{aligned}$$

Поскольку из условий сохранения U , V и N следует, что $dU'' = -dU'$, $dV'' = -dV'$ и $dN'' = -dN'$, то в итоге имеем

$$\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}\right) dU' + \left(\frac{p'}{T'} - \frac{p''}{T''}\right) dV' - \left(\frac{\mu'}{T'} - \frac{\mu''}{T''}\right) dN' = 0.$$

Вследствие независимости переменных U' , V' и N' окончательно получим три частных условия фазового равновесия: $T' = T''$, $p' = p''$ и $\mu' = \mu''$.

4.2. В уравнении Клапейрона—Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T(v'' - v')}$$

при низком давлении пар можно считать идеальным газом и пренебречь удельным объемом жидкости $v' \ll v'' = RT/p$. Тогда $dp/p = r dT/(RT^2)$, и при $r = \text{const}$ после интегрирования получим $\ln p = -\frac{r}{RT} + \text{const}$.

4.3. Поскольку фазовый переход осуществляется при постоянном давлении, то теплота фазового перехода r равна разности энтальпий пара и воды $r = h'' - h'$, и на линии насыщения имеем

$$\frac{dr}{dT} = \frac{dh''}{dT} - \frac{dh'}{dT}.$$

Поскольку $dh = T ds + v dp$ и $T ds = c dT$, то вдоль линии насыщения $(dr/dT) = c'' - c' + (v'' - v')(dp/dT)$. Используя соотношение Максвелла, для теплоемкости на линии насыщения можно получить:

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

Тогда

$$\begin{aligned} \frac{dr}{dT} &= c_p'' - c_p' + \left[v'' - v' - T \left(\frac{\partial(v'' - v')}{\partial T} \right)_p \right] \frac{dp}{dT} = \\ &= c_p'' - c_p' + \left[1 - \left(\frac{\partial \ln(v'' - v')}{\partial \ln T} \right)_p \right] \frac{r}{T}. \end{aligned}$$

В частности, при низком давлении $v' \ll v'' = RT/p$, и тогда $(dr/dT) = c_p'' - c_p'$. Теплоемкость жидкости обычно выше, чем теплоемкость пара, поэтому теплота испарения убывает с ростом температуры.

4.4. Используя уравнение Клапейрона—Клаузиуса, получим $(dp/dT)_{\text{пл}} = -13,4 \text{ МПа/К}$.

4.5. а. Уравнение спинодали в параметрической форме (с обобщенным объемом в качестве параметра)

$$\pi = \frac{3\omega - 2}{\omega^3}; \quad \tau = \frac{(3\omega - 1)^2}{4\omega^3}.$$

б. Согласно второму началу термодинамики работа изотермического кругового процесса *abodea* равна нулю (см. рис. 13) и, следовательно,

$$\pi(\omega_2 - \omega_1) = \int_{\omega_1}^{\omega_2} \left(\frac{8\tau}{3\omega - 1} - \frac{3}{\omega^2} \right) d\omega$$

или

$$\pi(\omega_2 - \omega_1) = \frac{8\tau}{3} \ln \frac{3\omega_2 - 1}{3\omega_1 - 1} + 3 \left(\frac{1}{\omega_2} - \frac{1}{\omega_1} \right). \quad (a)$$

С другой стороны, для точек *a* и *e* (жидкость и пар на линии насыщения) имеем:

$$\pi = \frac{8\tau}{3\omega_1 - 1} - \frac{3}{\omega_1^2} = \frac{8\tau}{3\omega_2 - 1} - \frac{3}{\omega_2^2}. \quad (б)$$

Из уравнений (а) и (б) исключая π и τ , получим трансцендентное отношение между объемами жидкости ω_1 и насыщенного пара ω_2 :

$$\ln \frac{3\omega_2 - 1}{3\omega_1 - 1} = \frac{\omega_2 - \omega_1}{\omega_2 + \omega_1} \left(2 + \frac{1}{3\omega_1 - 1} + \frac{1}{3\omega_2 - 1} \right).$$

Далее определим давление и температуру на линии насыщения:

$$\pi = \frac{3\omega_1\omega_2 - \omega_1 - \omega_2}{(\omega_1\omega_2)^2},$$

$$\tau = \frac{(\omega_1 + \omega_2)(3\omega_1 - 1)(3\omega_2 - 1)}{8(\omega_1\omega_2)^2}.$$

4.6. Уравнение химического равновесия жидкость — пар с неодинаковым давлением. фаз $\mu''(p, T) = \mu'(p_n, T)$ сравним с уравнением равновесия для плоской поверхности $\mu''(p_n, T_n) = \mu'(p_n, T_n)$. Вычитая из первого уравнения второе и разлагая малые разности в ряд Тейлора, ограничимся первым членом разложения:

$$\frac{\partial \mu''}{\partial p}(p - p_n) + \frac{\partial \mu''}{\partial T}(T - T_n) = \frac{\partial \mu'}{\partial T}(T - T_n).$$

Поскольку $\frac{\partial \mu}{\partial p} = v$, $\frac{\partial \mu}{\partial T} = -s$ и $s'' - s' = \frac{r}{T}$, то получим искомое уравнение связи между перегревом $T - T_n$ и капиллярным перепадом давления $p - p_n = \frac{2\sigma}{a}$.

4.7. Используя основное уравнение термодинамики с учетом работы сил электрического поля ($dU = T dS - p dV + \varphi dQ_e + \mu dN$, где элементарный электрический заряд $dQ_e = -e dN$, $-e$ — заряд электрона), в случае изолированной системы двух твердых тел получим частное условие химического равновесия $\mu_1 - e\varphi_1 = \mu_2 - e\varphi_2$, откуда следует выражение для контактной разности потенциалов

$$V_k = \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{\mu_2 - \mu_1}{e}.$$

4.8. В адиабатическом процессе $T dS = dh - \frac{1}{\rho} dp = 0$. Выражение для дифференциала энтальпии в переменных (p, T) имеет вид

$$dh(p, T) = (\partial h / \partial T)_p dT + (\partial h / \partial p)_T dp = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp.$$

В поле сил тяжести $dp = -\rho g dz$, $v = 1/\rho$. Отсюда получим выражение для адиабатического градиента температуры в поле гравитационных сил

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{g}{c_p} \alpha_p T,$$

где

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

— ТД — коэффициент термического расширения. В частности, для идеального газа $\alpha_p T = 1$, и адиабатический градиент равен $(dT/dz) = -g/c_p$.

4.9. Состояние ТД-равновесия смеси из n компонент при постоянных значениях давления и температуры соответствует минимуму изобарно-изотермического потенциала

$$(d\Phi)_{p,T} = \sum_{k=1}^n \mu_k dN_k = 0,$$

μ_k — химический потенциал одного моля k -й компоненты.

Изменение числа молей dN_k k -й компоненты в результате химической реакции пропорционально стехиометрическому коэффициенту ν_k в уравнении химической реакции:

$$\sum_{k=1}^n \nu_k A_k = 0, \quad \text{т. е.} \quad \sum_{k=1}^n \nu_k \mu_k = 0.$$

Химический потенциал μ_k k -й компоненты равен

$$\mu_k = \mu_k(T) + RT \ln \frac{p_k}{p_0},$$

где p_k — парциальное давление, p_0 — стандартное давление, $\mu_k(T) = \mu_k(p_0, T)$ — химический потенциал при стандартном давлении и температуре T . Подставляя это выражение в уравнение равновесия, получим:

$$\Delta \mu(T) + RT \sum_{k=1}^n \nu_k \ln a_k = 0; \quad a_k = \frac{p_k}{p_0};$$

$$\Delta \mu(T) = \sum_{k=1}^n \nu_k \mu_k(T).$$

Последнее выражение приводится к виду:

$$\prod_{k=1}^n a_k^{\nu_k} = \exp\left(-\frac{\Delta \mu(T)}{RT}\right).$$

Здесь $\Delta \mu(T) = \Delta h_0 - T \Delta s_0 + \Delta c_p \left[T - T_0 - T \ln \frac{T}{T_0} \right]$.

4.10. Из выражения для химического потенциала $\mu = h - Ts$ и энтальпии одноатомного классического газа электронов $h = \epsilon_0 + \frac{5}{2} kT$ следует выражение для энтропии электронного газа:

$$s = \frac{5}{2} kT + \epsilon_0 - \mu.$$

Поскольку

$$-\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = s; \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v = \frac{1}{n_e}; \quad p_e = n_e kT,$$

то интегрируя эти уравнения с найденным выражением для энтропии вначале вдоль изобары, а затем по изотерме, получим искомое выражение.

4.11. Рассматривая ионизацию атомов как химическую реакцию $\alpha \rightleftharpoons i + e$, запишем выражение для константы химического равновесия:

$$\frac{p_e p_i}{p_a p_0} = K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta \mu(T)}{kT}\right),$$

где p_0 — давление в стандартных условиях (0,1 МПа); $\Delta \mu$ — изменение химического потенциала в результате реакции в расчете на один электрон.

Поскольку $\Delta \mu = \Delta h - T \Delta s$, здесь $\Delta h = \frac{5}{2} kT + I$, $\Delta c_p = \frac{5}{2} k$, $\Delta s = \Delta c_p \ln T + \text{const}$ и парциальное давление для каждой компоненты описывается уравнением состояния идеального газа $p_i = n_i kT$, то в итоге получим уравнение Саха

$$\frac{n_e n_i}{n_a} = C T^{3/2} e^{-\frac{I}{kT}}$$

с точностью до константы C .

4.12. Поскольку в закрытой ТС $dU = T dS - p dV$, то применительно к малым конечным отклонениям переменных S и V , получим для минимальной работы $\delta L_{\min}$, являющейся причиной этих отклонений, выражение

$$\begin{aligned} \delta L_{\min} &= \int_{T_0}^T T dS - \int_{p_0}^p p dV - T_0 \delta S + p_0 \delta V = \frac{T+T_0}{2} \delta S - \\ &- \frac{p+p_0}{2} \delta V - T_0 \delta S + p_0 \delta V = \frac{1}{2} |\delta T \delta S - \delta p \delta V| > 0. \end{aligned}$$

Отсюда при $V = \text{const}$, $T \delta S = C_V \delta T$, получим $C_V > 0$. Для изобарического процесса $p = \text{const}$, $T \delta S = C_p \delta T$ имеем $C_p > 0$. Если $T = \text{const}$, то $\delta p = (\partial p / \partial V)_T \delta V$, и $-(\partial p / \partial V)_T > 0$, а для адиабатического процесса $S = \text{const}$, $\delta p = (\partial p / \partial V)_S \delta V$ получим $-(\partial p / \partial V)_S > 0$.

4.13. Рассмотрим изолированную неравновесную систему, состоящую из двух подсистем с различающимися температурами $T_1 > T_2$. В процессе перехода элементарного количества тепла

$dQ_{1\leftarrow 2}$ от менее нагретого к более нагретому телу изменение энтропии равно:

$$dS = dQ_{1\leftarrow 2} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = -\frac{dQ_{1\leftarrow 2}}{T_2} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = -\frac{dL_{\min}}{T_2}.$$

Здесь $dL_{\min}$ — минимальная затрачиваемая внешняя работа, равная элементарной работе обратимого цикла Карно. Если температура T_2 второго тела незначительно отклоняется от равновесного значения T_0 , то в результате имеем $\delta S = -\delta L_{\min}/T_0$, и выражение для вероятности отклонения системы от состояния термодинамического равновесия

$$P = A \exp \frac{\Delta S}{k} = A \exp \left(-\frac{\delta L_{\min}}{k T_0} \right).$$

4.14. Выбирая в качестве независимых ТД-переменных выделенной малой подсистемы ее объем V и температуру T , запишем выражения для малых отклонений зависимых переменных:

$$\delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \delta V = \frac{C_V}{T} \delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \delta V,$$

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

Вызывающая отклонение минимальная флуктуационная работа равна:

$$\delta L_{\min} = \frac{1}{2} (\delta T \delta S - \delta p \delta V) = \frac{1}{2} \left[\frac{C_V}{T} (\delta T)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\delta V)^2 \right].$$

Подставляя полученное выражение в соотношение для вероятности флуктуаций (см. решение задачи 4.13), получим искомое решение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Базаров И. П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1983.
2. Новиков И. И. Термодинамика. М.: Машиностроение, 1984.
3. Кубо Р. Термодинамика / Пер. с англ. М.: Мир, 1970.
4. Кокорев Л. С., Харитонов В. В. Прямое преобразование энергии и термоядерные энергетические установки. М.: Энергоатомиздат, 1980.
5. Кокорев Л. С., Соболев В. П. Сборник задач по термодинамике ЯЭУ. Учебное пособие. М.: МИФИ, 1988.

СОДЕРЖАНИЕ

Список обозначений	3
Задачи	4
1. Исходные понятия	4
2. Основные законы термодинамики	7
3. Методы термодинамики	10
4. Термодинамическое равновесие	17
Ответы и решения	22
Список литературы	48

Кокорев Лев Сергеевич
Соболев Виталий Петрович

СБОРНИК ЗАДАЧ
ПО РАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

Редактор Н. В. Шумакова
Техн. редактор С. С. Попова
Корректор Е. Т. Щудло

Тем. план 1991 г., поз. 39

Подписано в печать 23.06.92 г. Формат 60×84 1/16
Печ.л. 3,25 Уч.-изд.л. 3,0 Тираж 220 экз. С — 084—1
Заказ 1882

Московский инженерно-физический институт. Типография МИФИ.
115409, Москва, Каширское шоссе, 31