

§ 12. Замена независимых переменных

Иногда в термодинамике в качестве независимых переменных рассматриваются p и V , а иногда T и V . Поэтому запись частных производных в виде $\partial U/\partial V$ не определяет однозначно выбора независимых переменных, и у частных производных ставятся индексы, указывающие, какие переменные сохраняются постоянными, например $(\partial U/\partial V)_p$, $(\partial U/\partial V)_T$.

Некоторые термодинамические соотношения являются обычными соотношениями между частными производными с различным выбором независимых переменных. Поэтому подобные соотношения получаются просто заменой независимых переменных.

Особенно удобно следующее тождество: если три переменные x , y и z связаны функциональной зависимостью, то можно считать z функцией от x и y , или x функцией от y и z , или y функцией z и x . В этом случае мы имеем

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1, \quad (1.22)$$

или

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{(\partial z/\partial y)_x}{(\partial z/\partial x)_y}, \quad (1.23)$$

что следует непосредственно из равенства

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy. \quad (1.24)$$

Если $z = \text{const}$, то $dz = 0$ и отношение $dx/dy = (\partial x/\partial y)_z$ должно иметь вид (1.23).

ПРИМЕРЫ

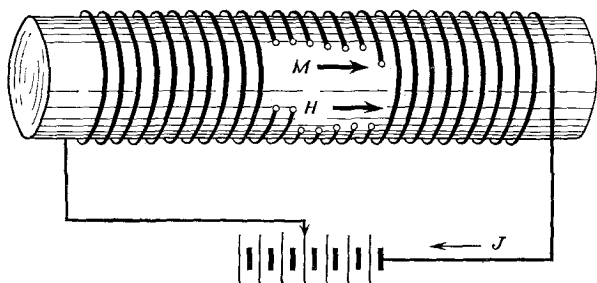
1. Магнитное тело помещено в катушку и намагничивается магнитным полем, создаваемым током, протекающим через катушку. Для простоты предположим, что в намагничиваемом теле поле H и намагниченность M однородны. Показать, что отнесенная к единице объема тела работа, совершаемая электрическим источником в процессе намагничивания, равна

$$A = \int_0^M H \cdot dM.$$

Предполагается, что магнитное тело не деформируется в процессе намагничивания.

РЕШЕНИЕ

Рассмотрим случай, когда катушка намотана вокруг достаточно длинного цилиндрического магнитного тела (фиг. 6). Магнитное поле в катушке, у которой на единицу длины приходится n витков, равно $H_J = 4\pi n J/c$, где J — ток, проходящий по катушке. Поле H внутри магнитного вещества равно сумме поля H_J и размагничивающего поля H_M , которое, впрочем, мало, если образец имеет форму длинной иглы. Следовательно, в этом случае можно считать,



Ф и г. 6.

что $H = H_J$. Если катушка намотана по всей длине l цилиндра, имеющего площадь поперечного сечения σ , то магнитный поток через катушку равен $\Phi = \sigma n l B = V n B$, где $V = \sigma l$ — объем магнитного тела, а $B = H + 4\pi M$ — плотность потока в магнитном теле. Если ток J возрастает, то H и M , а следовательно, и B также изменяются таким образом, что, согласно закону индукции Фарадея, возникает противо-э.д.с. $-(1/c) d\Phi/dt = -V (n/c) dB/dt$. Работа, совершаемая электрическим источником для компенсации этой противо-э.д.с. за время dt при прохождении через сечение проводника заряда

$$J dt = \frac{1/4 c H_J dt}{\pi n},$$

равна

$$\begin{aligned} \frac{1}{c} \frac{d\Phi}{dt} J dt &= \frac{1}{4\pi} V n dB = \\ &= \frac{1}{4\pi} V (H dH + 4\pi n H dM) = d \left(\frac{V H^2}{8\pi} \right) + V n H dM. \end{aligned}$$

Первый член правой части этого выражения $d(VH^2/8\pi)$ представляет собой работу, необходимую для создания поля H независимо от наличия намагничиваемого тела. Следовательно, второй член правой части $H n dM$ можно считать отнесенной к единице объема работой, необходимой для увеличения намагниченности M на величину dM . Отсюда следует, что отнесенная к единице объема работа, необходимая для увеличения намагниченности от 0 до M ,

равна $A = \int_0^M H dM$. (Если бы было возможно зафиксировать окончательную величину намагниченности M , то работа $VH^2/8\pi$ могла бы быть возвращена электрическому источнику в процессе уменьшения H до 0, так как в этом случае мы имели бы $dB = dH$.)

2. Пусть $d'q$ — теплота, необходимая для изменения температуры 1 г вещества на величину dT при сохранении величины x постоянной. Для простоты предположим, что имеются только две независимые переменные, а именно удельный объем v и температура T . Показать, что теплоемкость c_x определяется уравнением

$$c_x = \left(\frac{d'q}{dT} \right)_x = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_x,$$

где u — внутренняя энергия на единицу массы и p — давление.

РЕШЕНИЕ

Так как масса системы сохраняется постоянной, мы можем ограничиться рассмотрением работы, совершаемой под действием давления. Из соотношений (1.5) и (1.7а) следует, что первый закон термодинамики для единицы массы можно записать в форме $d'q = du + pdv$. Изменение du внутренней энергии u , вызванное приращением dT температуры T и приращением dv удельного объема v , можно записать в форме $du = (\partial u / \partial T)_v dT + (\partial u / \partial v)_T dv$. Подставляя это выражение в соотношение для $d'q$, получаем

$$d'q = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] dv. \quad (1)$$

Хотя параметр x определяется как функция от T и v , для равновесных состояний можно считать v функцией от T и x , если выбрать T и x в качестве независимых переменных. Тогда, если величина x сохраняется постоянной, а T меняется, то $dv = (\partial v / \partial T)_x dT$. Подставляя этот результат в соотношение (1) и деля его на dT , получаем искомое соотношение.

3. Доказать соотношение

$$C_p = C_v + R \quad (\text{соотношение Майера})$$

между изобарической теплоемкостью и теплоемкостью при постоянном объеме для одного моля идеального газа.

РЕШЕНИЕ

Первый закон термодинамики для инфинитезимального квазистатического процесса для одного моля газа имеет вид [см. (1.5) и (1.7а)]

$$d'Q = dU + p dV.$$

Так как внутренняя энергия U идеального газа не зависит от объема V , мы можем считать $dU = C_V(T) dT$ и

$$d'Q = C_V(T) dT + p dV. \quad (1)$$

Теплоемкость при постоянном объеме $(d'Q/dT)_V$ и есть C_V . Поэтому перепишем соотношение (1) в виде

$$d'Q = C_V dT + d(pV) - V dp \quad (2)$$

и, подставив туда уравнение состояния $pV = RT$, получим

$$d'Q = (C_V + R) dT - V dp, \quad (3)$$

или

$$C_p = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_{dp=0} = C_V + R.$$

4. Вычислить механический эквивалент тепла J , если известно, что для воздуха при нормальных температуре и давлении (т. е. при $T = 0^\circ \text{C}$, $p = 1 \text{ атм}$) плотность $\rho = 0,00129 \text{ г/см}^3$, удельная теплоемкость при постоянном давлении $c_p = 0,238 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ и ее отношение к теплоемкости при постоянном объеме $\gamma = c_p/c_V = 1,41$. Предполагается, что воздух является идеальным газом, объем которого при этих условиях равен $22,4 \text{ л/моль}$.

РЕШЕНИЕ

Газовую постоянную R , выраженную в $\text{дж/моль} \cdot \text{град}$, можно получить из уравнения состояния идеального газа $pV = RT$. Эту постоянную можно также выразить в $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$, воспользовавшись соотношением Майера $C_p - C_V = R$ (пример 3). Если обозначить последнюю величину через R' , то $J = R/R'$. Нормальное состояние является равновесным состоянием с температурой $T = 0^\circ \text{C} = 273^\circ \text{K}$ и давлением $p = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2$. Объем 1 моль при нормальных условиях $V = 22,4 \cdot 10^3 \text{ см}^3$. Отсюда следует

$$R = \frac{pV}{T} = \frac{1,013 \cdot 10^6 \cdot 22,4 \cdot 10^3}{273} = 8,32 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль} \cdot \text{град} = 8,32 \text{ дж/моль} \cdot \text{град}.$$

Удельную теплоемкость при постоянном объеме можно представить как молярную теплоемкость при постоянном объеме, деленную на массу моля воздуха (средний молекулярный вес), которая равна

$$m = \rho V = 0,00129 \cdot 22,4 \cdot 10^3 = 28,9 \text{ г/моль};$$

отсюда следует

$$C_p = m c_p = 28,9 \cdot 0,238 = 6,88 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Теплоемкость на 1 моль при постоянном объеме $C_V = m c_V = m c_p / \gamma = 6,88 / 1,41 = 4,88 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Следовательно

но, мы имеем

$$R' = C_p - C_v = 2,00 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

откуда

$$J = \frac{R}{R'} = \frac{8,32}{2,00} = 4,16 \text{ дж/кал}.$$

5. а) Вычислить количество тепла, необходимое для нагревания воздуха от 0 до 20° С при постоянном объеме, если первоначально он находился при атмосферном давлении и занимал объем 27 м³.

б) Какое количество тепла потребуется для нагревания воздуха от 0 до 20° С при постоянном давлении, если начальный объем был равен 27 м³?

в) Пусть воздух находится в термически изолированной комнате объемом 27 м³. В комнате имеется небольшое отверстие, через которое воздух может просачиваться наружу, где давление равно 1 атм. Какое количество тепла необходимо подвести в комнату, чтобы температура медленно увеличивалась от 0 до 20° С? Физические характеристики воздуха следует взять из условия примера 4. Теплоемкость воздуха можно считать постоянной.

РЕШЕНИЕ

а) Рассмотрим нагревание при постоянном объеме. Массу M воздуха в объеме 27 м³ при температуре 0° С и давлении 1 атм легко вычислить, зная его плотность при этих условиях $\rho = 0,00129 \text{ г/см}^3$,

$$M = 0,00129 \cdot 27 \cdot 10^6 = 3,48 \cdot 10^4 \text{ г}.$$

Теплоемкость при постоянном объеме C_v можно вычислить, зная удельную теплоемкость

$$c_v = \frac{c_p}{\gamma} = \frac{0,238}{1,41} = 0,169 \text{ кал/г} \cdot \text{град},$$

$$C_v = M c_v = 10,169 \cdot 3,48 \cdot 10^4 = 5,88 \cdot 10^3 \text{ кал/град}.$$

Если теплоемкость постоянна, то количество тепла, необходимое для увеличения температуры от T_1 до T_2 , равно

$$\begin{aligned} Q_v &= \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = (T_2 - T_1) C_v = \\ &= 20 \cdot 5,88 \cdot 10^3 = 1,176 \cdot 10^5 \text{ кал}. \end{aligned}$$

б) В случае нагревания при постоянном давлении вместо C_v будем пользоваться теплоемкостью при постоянном давлении

$$C_p = M c_p = \gamma C_v = 1,41 \cdot 5,88 \cdot 10^3 = 8,29 \cdot 10^3 \text{ кал/град}.$$

Тогда требуемое количество тепла Q_p равно

$$Q_p = (T_2 - T_1) C_p = 20 \cdot 8,29 \cdot 10^3 = 1,658 \cdot 10^5 \text{ кал.}$$

в) Так как нагревание происходит медленно, можно считать, что давление в комнате сохраняется равным 1 атм. В этом случае нагревание воздуха происходит при постоянных давлении p и объеме V , а изменение массы воздуха $M(T)$ можно определить из уравнения состояния $pV = RTM/m$ (m — средний молекулярный вес воздуха), откуда $M(T) T = \text{const}$. Если при температуре T_1 масса воздуха в комнате равна M_1 , то $M(T) = M_1 T_1 / T$. Так как нагревание массы $M(T)$ воздуха происходит при постоянном давлении, его теплоемкость будет равна $M(T) c_p$, откуда следует, что количество тепла Q , требуемое для увеличения температуры воздуха до T_2 , равно

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} M(T) c_p dT = c_p M_1 T_1 \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = c_p M_1 T_1 \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Так как $T_1 = 0^\circ \text{C} = 273^\circ \text{K}$, $T_2 = 20^\circ \text{C} = 293^\circ \text{K}$ и $C_p = 8,29 \times 10^3 \text{ кал/град}$, то

$$Q = 8,29 \cdot 10^3 \cdot 273 \cdot \ln \frac{293}{273} = 2,26 \cdot 10^6 \cdot 0,0706 = 1,596 \cdot 10^5 \text{ кал.}$$

6. Доказать, что для квазистатического адиабатического процесса, совершаемого идеальным газом, справедливо соотношение $pV^\gamma = \text{const}$ (уравнение Пуассона), и определить работу, совершаемую газом при квазистатическом адиабатическом переходе из состояния (p_1, V_1, T_1) в состояние (p_2, V_2, T_2) . Удельную теплоемкость можно считать постоянной.

РЕШЕНИЕ

Для идеального газа при квазистатическом процессе первый закон термодинамики имеет вид $d'Q = C_V dT + p dV$ [см. пример 3, соотношение (1)]. Условие адиабатичности $d'Q = 0$ можно записать в виде

$$C_V dT + nRT \frac{dV}{V} = 0, \quad (1)$$

где мы использовали уравнение состояния. Применяя соотношение Майера (пример 3) $C_p = C_V + nR$ (для n молей) и интегрируя соотношение (1), получаем уравнение $C_V \ln T + (C_p - C_V) \ln V = \text{const}$, которое в силу соотношения $C_p/C_V = \gamma$ переходит в

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (2a)$$

Если воспользоваться уравнением состояния, то найдем

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (26)$$

[Мы можем также от уравнения состояния $pV = nRT$ перейти к соотношению $dp/p + dV/V = dT/T$; исключая из него dT/T с помощью (1), получаем $dp/p + \gamma dV/V = 0$, откуда следует (26).]

При адиабатическом изменении объема от V_1 до V_2 работа W , совершаемая газом, определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} W = -A &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} p_1 V_1^\gamma \frac{dV}{V^\gamma} = (\text{так как } pV^\gamma = p_1 V_1^\gamma) \\ &= \frac{p_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1} (V_1^{1-\gamma} - V_2^{1-\gamma}) = \frac{1}{\gamma - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2) = \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{nR}{\gamma - 1} (T_1 - T_2) = C_V (T_1 - T_2) \quad [\text{так как } C_V(\gamma - 1) = \\ &= C_p - C_V = nR]. \end{aligned} \quad (4)$$

В случае адиабатического расширения ($V_2 > V_1$) $T_1 > T_2$. Газ совершает работу за счет уменьшения внутренней энергии, поэтому очевидно, что температура убывает (см. гл. 3, пример 5).

7. Показать, что между адиабатической $\kappa_{\text{ад}} = -(1/v)(\partial v/\partial p)_{\text{ад}}$ и изотермической сжимаемостью $\kappa_T = -(1/v)(\partial v/\partial p)_T$ существует соотношение

$$\kappa_{\text{ад}} = \frac{c_v}{c_p} \kappa_T,$$

где c_v и c_p — удельные теплоемкости соответственно при постоянном объеме и постоянном давлении.

РЕШЕНИЕ

Когда мы говорим об адиабатической или изотермической сжимаемости, мы, конечно, подразумеваем сжимаемость при квазистатическом адиабатическом или квазистатическом изотермическом сжатии. Если рассматривать внутреннюю энергию u как функцию от p и v (мы имеем дело с единичной массой вещества), то условие адиабатичности $du + pdv = 0$ записывается в виде

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v dp + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p + p\right] dv = 0.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\text{ад}} = -\frac{p + (\partial u/\partial v)_p}{(\partial u/\partial p)_v}. \quad (1)$$

Если считать, что $u = u [T(p, v), v]$, то

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v, \quad (2)$$

а если считать, что $u = u [T(p, v), p]$, то

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p,$$

откуда следует

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p + p = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p, \quad (3)$$

где мы использовали соотношение $c_p = (\partial u / \partial T)_p + p(\partial v / \partial T)_p$. Подставляя (2) и (3) в (1), получаем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\text{ад}} = -\frac{c_p (\partial T / \partial v)_p}{c_v (\partial T / \partial p)_v}. \quad (4)$$

Теперь с помощью соотношения $(\partial p / \partial v)_T = -(\partial T / \partial v)_p / (\partial T / \partial p)_v$, которое вытекает из равенства

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp,$$

находим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\text{ад}} = \frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T, \quad (5)$$

откуда непосредственно вытекает соотношение, которое требовалось доказать. (Другой способ доказательства см. в гл. 2, задача 14.)

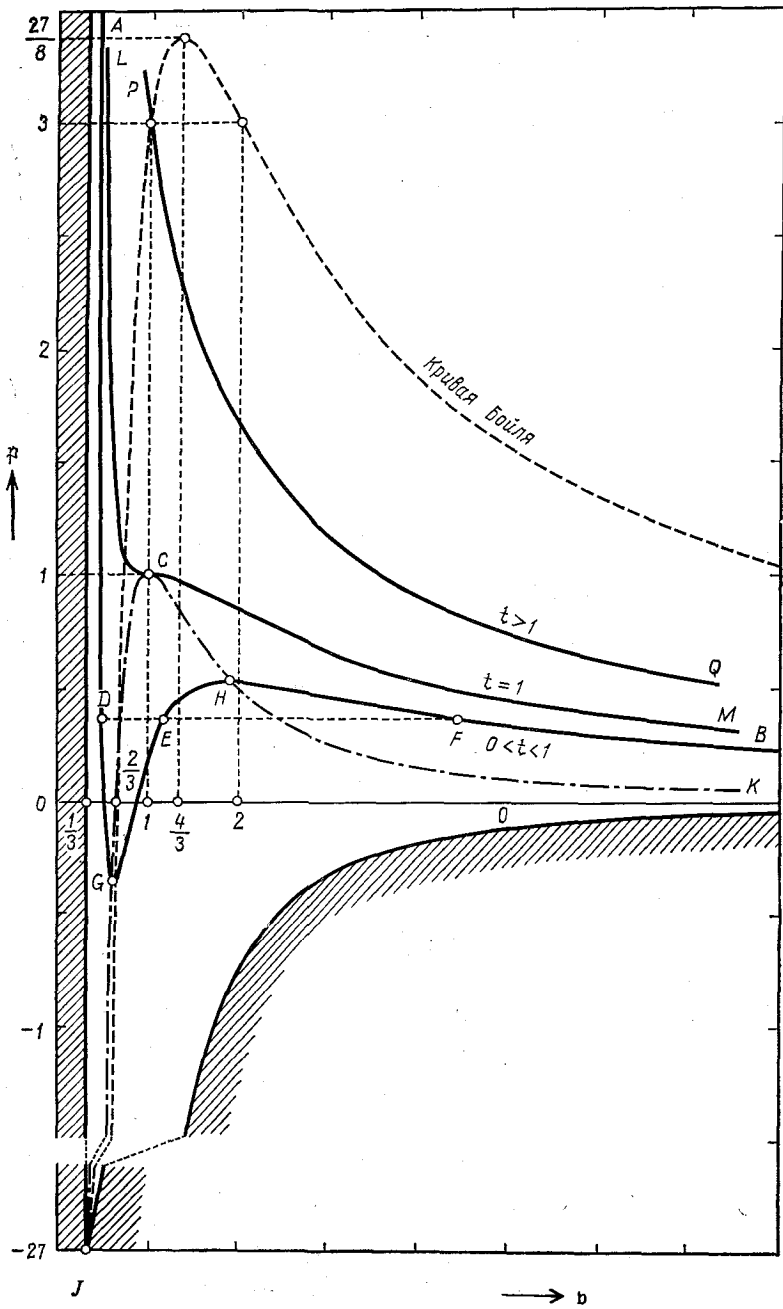
З а м е ч а н и е. Так как $c_p / c_v > 1$, из соотношения (5) следует, что $(\partial p / \partial v)_{\text{ад}} > (\partial p / \partial v)_T$ или, иначе говоря, в любой точке $p - v$ -плоскости наклон адиабаты больше наклона изотермы.

8. Определить давление p_c , объем V_c и температуру T_c в критическом состоянии газа, подчиняющегося уравнению состояния ван дер Ваальса

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - bn) = nRT,$$

где n — число молей, $a > 0$, $b > 0$. Записать уравнение состояния в приведенных величинах $\bar{p} = p/p_c$, $\bar{v} = V/V_c$ и $\bar{t} = T/T_c$. Используя такое приведенное уравнение состояния, изобразить на $\bar{p} - \bar{v}$ -плоскости изотермические линии, а также кривые $(\partial \bar{p} / \partial \bar{v})_{\bar{t}} = 0$ и $(\partial (\bar{p}\bar{v}) / \partial \bar{p})_{\bar{t}} = 0$ (последняя кривая носит название кривой Бойля).

З а м е ч а н и е. Если на $\bar{p} - \bar{v}$ -плоскости изобразить кривые, соответствующие уравнению ван дер Ваальса при различных \bar{t} , то при достаточно низких температурах кривые будут иметь мак-



Ф и г. 7.

симум и минимум, а при высоких температурах становятся монотонными, как это видно на фиг. 7. Критическое состояние (критическая точка) соответствует точке на кривой $T = T_c$, в которой $(\partial p / \partial v)_T = 0$.

РЕШЕНИЕ

Запишем уравнение состояния в форме

$$p = \frac{nRT}{V - bn} - \frac{an^2}{V^2}. \quad (1)$$

Тогда условия $(\partial p / \partial V)_T = 0$ и $(\partial^2 p / \partial V^2)_T = 0$ принимают вид

$$\frac{RT}{(V - bn)^2} = \frac{2an}{V^3} \quad (2)$$

и

$$\frac{RT}{(V - bn)^3} = \frac{3an}{V^4}. \quad (3)$$

Отсюда следует, что $V - bn = 2V/3$, или $V = 3bn$ и $RT = 8a/27b$. Подстановка этих значений в (1) дает $p = a/27b^2$. Это и есть значения p , V и T в критической точке, т. е.

$$p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad V_c = 3nb, \quad T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb}. \quad (4)$$

Подставим теперь в (1) $p = p_c p$, $V = V_c b$ и $T = T_c t$ и разделим обе части на p_c . Тогда

$$p = \frac{nRT_c t}{p_c V_c b - p_c b n} - \frac{an^2}{p_c V_c^2 b^2}.$$

Подставляя сюда значения p_c , V_c и T_c из (4), получаем

$$p = \frac{8t}{3b - 1} - \frac{3}{b^2},$$

или

$$\left(p + \frac{3}{b^2} \right) (3b - 1) = 8t. \quad (5)$$

В такой форме уравнение состояния не зависит явным образом от констант a и b , характеризующих конкретное вещество. Поэтому можно считать, что газы (подчиняющиеся уравнению ван дер Ваальса) находятся в одном и том же состоянии, если они характеризуются одинаковыми значениями p , b и t (которые для каждого газа выражены через соответствующие значения p_c , V_c и T_c). В этом утверждении заключается закон соответственных состояний.

Отметим следующие особенности кривых $t = \text{const}$ на $p - b$ -плоскости. Во-первых, можно не рассматривать области с отрица-

тельным давлением, где $b < 1/3$ и $p < -3/b^2$. При $b \gg 1/3$ и $b \gg 9/8t$ уравнение (5) переходит в $pb \approx 8/3t$, т. е. при больших b газ ведет себя как идеальный. Когда значение b оказывается близким к $1/3$, давление p становится бесконечным. Каждому значению b соответствует только одно значение p , но заданному значению p может соответствовать одно или три действительных значения b . В случае когда имеется три значения b , будем обозначать их как $b_D \leq b_E \leq b_F$. Рассмотрим производную

$$\left(\frac{\partial p}{\partial b}\right)_t = -\frac{24t}{(3b-1)^2} + \frac{6}{b^3}, \quad (5')$$

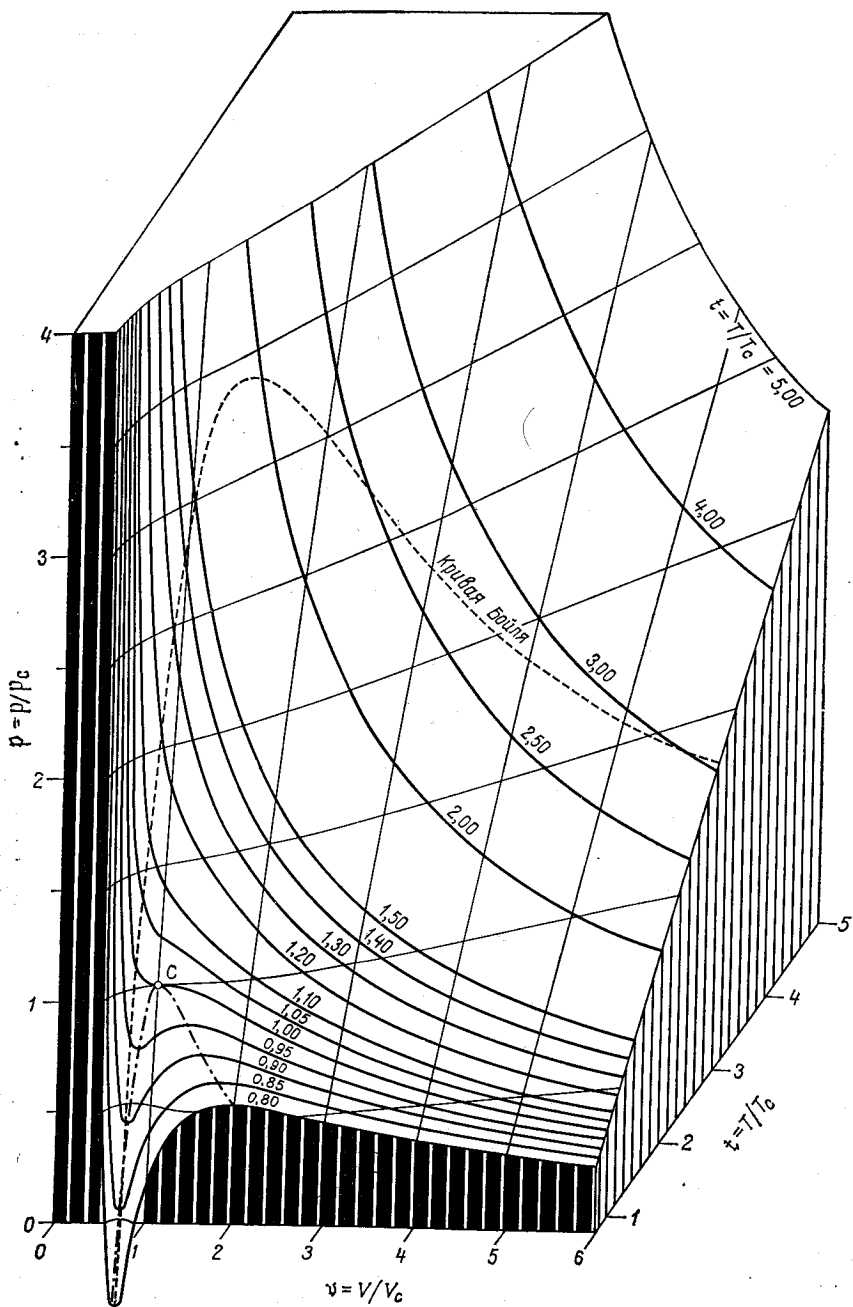
полученную дифференцированием уравнения (5). Первый член в правой части соотношения (5') больше второго при $b \approx 1/3$ и $b \rightarrow \infty$, поэтому в этой области $(\partial p/\partial b)_t < 0$. Следовательно, $(\partial p/\partial b)_t < 0$ при $b = b_D$, $b = b_F$ и $(\partial p/\partial b)_t > 0$ при $b = b_E$. Так как правая часть соотношения (5') представляет собой разность двух монотонных функций, изотерма имеет минимум между b_D и b_E и максимум между b_E и b_F . Обозначим через b_G и b_H абсциссы этих экстремумов, которые определяются равенством $(\partial p/\partial b)_t = 0$, т. е.

$$4t = \frac{(3b-1)^2}{b^3}. \quad (6)$$

Соответствующие значения p_G и p_H можно получить, подставив в (5) значения b_G и b_H . При изменении t точки максимума (b_H , p_H) и минимума (b_G , p_G) описывают кривые на p - b -плоскости. Уравнения этих кривых можно получить, исключая параметр t из (5) и (6), что дает

$$p = \frac{3b-2}{b^3}. \quad (7)$$

Эта кривая проходит через точки $p = -27$ при $b = 1/3$, $p = 0$ при $b = 2/3$ и $p \rightarrow 3/b^2$ при $b \rightarrow \infty$. Она имеет максимум в точке $b = 1$, $p = 1$ (критическая точка) и точку перегиба при $b = 4/3$, $p = 27/32$. На фиг. 7 ей соответствует кривая $JGCHK$. Совместные решения уравнений (5) и (7) определяют точки минимума G и максимума H кривой (5). Изотермическая кривая, описываемая уравнением (5) при $t = 1$, проходит через точку максимума C ($p = 1$, $b = 1$) кривой, описываемой уравнением (7). На этой изотермической кривой точки экстремумов G и H сливаются в точке перегиба C , которая является критической точкой. Если теперь рассмотреть уравнение (5) при фиксированном b , то p будет монотонно возрастающей функцией от t , причем при $t > 1$ уравнения (5) и (7) не имеют общих решений. При $0 < t < 1$ изотер-



Ф и г. 8.

мические кривые имеют максимумы и минимумы. Отсюда следует, что они имеют форму $ADGEHFB$ при $0 < t < 1$ или LCM при $t = 1$, или PQ при $t > 1$, как показано на фиг. 7.

Наконец, определим кривую Бойля. Из уравнения (5) находим

$$\left(\frac{\partial(pv)}{\partial v} \right)_t = \frac{3}{v^2} - \frac{8t}{(3v-1)^2}.$$

Отсюда для $(\partial(pv)/\partial v)_t = 0$ имеем

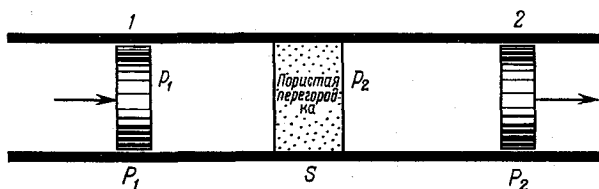
$$8t = \frac{3(3v-1)^2}{v^2}.$$

Подставляя это равенство в (5) и исключая t , получаем

$$p = \frac{3(3v-2)}{v^2}. \quad (8)$$

Эта кривая проходит через точки $(v = 1/3, p = -27)$, $(v = 2/3, p = 0)$ и $(v = 1, p = 3)$. Она имеет максимум в точке $(v = 4/3, p = 27/8)$, а при $v \rightarrow \infty, p \rightarrow 9/v$. Точка перегиба имеет координаты $v = 2, p = 3$. На фиг. 8 изображена пространственная поверхность, соответствующая уравнению ван дер Ваальса.

З а м е ч а н и е. На изотермической кривой при $0 < t < 1$ имеются участки, где $p < 0$. Эти участки могут быть метастабильными $[(\partial p/\partial v)_t < 0]$ или неустойчивыми $[(\partial p/\partial v)_t > 0]$. Равновесие газовой ($p > 0$) и жидкой фаз определяется правилом Максвелла (см. гл. 4), поэтому в устойчивом термически равновесном состоянии давление p должно быть положительным.



Ф и г. 9.

9. В эксперименте Джоуля — Томсона газ, имеющий давление p_1 , медленно продавливается сквозь пористую (ватную) перегородку в область, где давление равно p_2 (перегородка не позволяет газу приобрести кинетическую энергию), как это изображено на фиг. 9. Показать, что в этом процессе перехода газа из объема V_1 в V_2 энтальпия $H = U + pV$ сохраняется, а изменение температуры $T_1 - T_2$ определяется из условия постоянства энтальпии.

РЕШЕНИЕ

В начальный момент поршень P_2 прижат к перегородке S и газ находится между перегородкой и поршнем P_1 в пространстве объемом V_1 , где он имеет давление p_1 и температуру T_1 . Затем поршень P_1 начинает медленно двигаться к перегородке так, чтобы давление p_1 сохранилось постоянным. Одновременно с этим поршень P_2 медленно отодвигается. Это движение продолжается до тех пор, пока поршень P_1 не придвинется вплотную к перегородке S . Между P_2 и S к этому моменту образуется область объемом V_2 , заполненная газом под давлением p_2 . Полная работа, совершенная двумя поршнями, имеет вид

$$A = - \int_{V_1}^0 p_1 dV - \int_0^{V_2} p_2 dV = p_1 V_1 - p_2 V_2.$$

Из первого закона вытекает

$$U(p_2, V_2) - U(p_1, V_1) = p_1 V_1 - p_2 V_2, \quad (1)$$

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2, \quad \text{или} \quad H(p_1, V_1) = H(p_2, V_2).$$

Следовательно, если энтальпию газа H считать функцией от p и T при фиксированной массе газа, то соотношение (1) можно записать в виде

$$H(p_1, T_1) = H(p_2, T_2). \quad (2)$$

Из него определяется температура T_2 при заданных p_1 , T_1 и p_2 .

ЗАДАЧИ

[A]

1. Показать, что если уравнение состояния имеет вид $p = p(T, V)$, то справедливо соотношение

$$p\alpha_p = k\alpha_V,$$

где $\alpha_p = (\partial p / \partial T)_V / p$ — тепловой коэффициент давления при постоянном объеме, $\alpha_V = (\partial V / \partial T)_p / V$ — коэффициент теплового расширения при постоянном давлении, $k = -V (\partial p / \partial V)_T$ — изотермический объемный модуль упругости.

2. Доказать соотношение

$$dp = k \left(-\frac{dV}{V} + \alpha_V dT \right),$$

связывающее малые изменения dp , dV и dT давления p , объема V и температуры T при квазистатическом процессе.