ЗАДАЧИ

[A]

1. С помощью принципа Клаузиуса доказать неравенство Клаузиуса

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i^{(e)}} \leqslant 0. \tag{2.9}$$

2. Если система путем обратимого изотермического изменения возвращается в свое исходное состояние, то полное количество поглощенного тепла равно нулю и совершенная работа также равна нулю. Доказать это утверждение: а) с помощью неравенства Клаузиуса и б) непосредственно с помощью принципа Томсона.

3. Доказать, что пересечение двух квазистатических адиабат невозможно, так как это приводит к нарушению принципа Томсона.

4. Доказать, что к. п. д. тепловой машины η не может превышать $1-(T_{\text{мин}}/T_{\text{макс}})$, где $T_{\text{макс}}$ — максимальная температура тепловых резервуаров, от которых тепловая машина получает тепло, а $T_{\text{мин}}$ — минимальная температура тепловых резервуаров, которым она передает тепло.

5. Доказать приводимые ниже выражения для к. п. д. следующих трех циклов (рабочим веществом является идеальный газ):

а) цикл Отто (фиг. 29, *а*)

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

б) цикл Джоуля (фиг. 29, *б*)

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

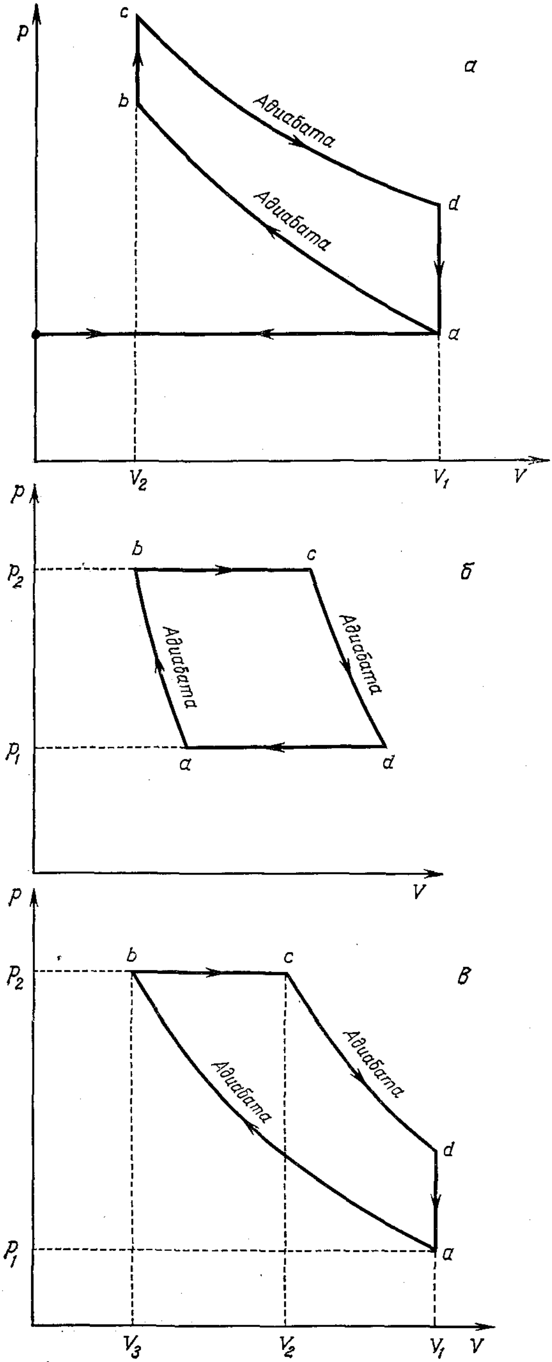
в) цикл Дизеля (фиг. 29, *в*)

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

При этом считать, что C_V, C_p и $C_p/C_V \equiv \gamma$ — константы.

6. Пусть для некоторого вещества адиабаты a, a' и изотермы t, t' на p — V-диаграмме пересекаются в точках A, B, C, D (фиг. 30). Доказать, что при циклическом процессе $ABCD$ отношение количества тепла, поглощаемого при процессе AB, к количеству тепла, отдаваемого при процессе CD, определяется значениями t и t' и не зависит от выбора адиабат.

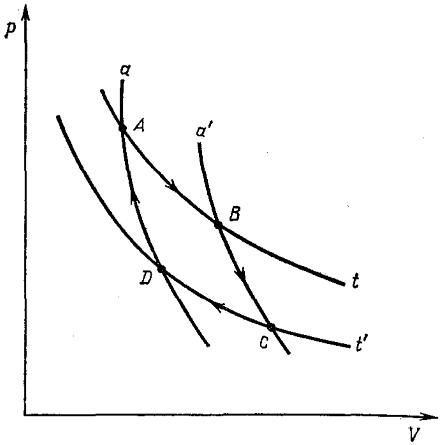
7. Вывести выражение для энтропии идеального газа для случая, когда удельная теплоемкость при постоянном объеме $C_V = C_V^0 = \text{const}$.



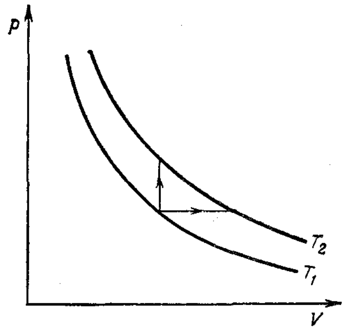
p
c
b
d
a
Адиабата
Адиабата
V_2
V_1
V
б
p_2
p_1
Адиабата
Адиабата
в
V_3

Ф и г. 29.

8. Идеальный газ адиабатически расширяется из объема V_1 в вакуум. Вычислить возрастание энтропии, если в конечном состоянии газ имеет объем V_2, и показать, что процесс расширения является необратимым.



Фиг. 30.



Фиг. 31.

9. Рассмотреть возрастание энтропии при нагревании идеального газа от T_1 до T_2: а) при постоянном давлении и б) при постоянном объеме (фиг. 31). Доказать, что в первом случае возрастание энтропии в γ раз больше, чем во втором случае, где γ — отношение теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме.

10. Для некоторого газа экспериментально установлено, что произведение давления p и удельного объема v зависит только от температуры и что внутренняя энергия также зависит только от температуры. Что можно сказать относительно уравнения состояния такого газа с точки зрения термодинамики?

11. Для газа заданы соотношения: а) $pV = f(\theta)$ и б) $(\partial U/\partial V)_\theta = 0$. Показать, что $f(\theta)$ имеет смысл абсолютной температуры. Здесь θ — температура в некоторой произвольной температурной шкале, p — давление, V — объем и U — внутренняя энергия.

12. Вычислить плотность энтропии s поля излучения, используя следующие соотношения между плотностью энергии u, радиационным давлением p и абсолютной температурой T:

$$p = \frac{1}{3} u, \qquad u = \sigma T^4 \qquad (\sigma = \mathrm{const}).$$

Изобразить также изотермы и адиабаты и рассмотреть цикл Карно для такого газа.

13. Известно, что внутренняя энергия парамагнетика не зависит от его намагниченности M. Доказать, что температура, определяемая обратной величиной магнитной восприимчивости этого материала $\theta = 1/\chi$ $(\chi = M/H)$, пропорциональна абсолютной температуре.

14. а) Доказать, что отношение адиабатической сжимаемости к изотермической сжимаемости равно отношению теплоемкости при постоянном объеме к теплоемкости при постоянном давлении. (*Указание*. Эта задача уже была рассмотрена в гл. 1, пример 7, но здесь мы используем понятие энтропии. Другой подход см. в гл. 3, решение задачи 5.)

б) Доказать, что отношение адиабатической магнитной восприимчивости к изотермической магнитной восприимчивости равно отношению теплоемкости при постоянной намагниченности к теплоемкости при постоянном магнитном поле.

15. Доказать следующие соотношения:

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

(*Указание*: dU — полный дифференциал.)

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

(*Указание*: dS и dH — полные дифференциалы.)

16. Доказать следующие соотношения:

а) $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T}, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}$;

б) $\frac{\partial^2 u}{\partial T\,\partial v} = T\frac{\partial^2 s}{\partial T\,\partial v}, \quad \frac{\partial^2 h}{\partial T\,\partial p} = T\frac{\partial^2 s}{\partial T\,\partial p}$;

в) $\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ (соотношения Максвелла),

где u, h и s — соответственно энергия, энтальпия и энтропия единицы массы, а c_v и c_p — удельные теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении.

17. Доказать следующие соотношения:

$$\text{а)}\ c_p - c_v = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{\alpha^2 v T}{\beta},$$

где

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \qquad \beta = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T;$$

$$\text{б)}\ \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p, \qquad \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v.$$

18. Вычислить изменение энтропии, свободной энергии и термодинамического потенциала Гиббса при сжатии 1 *моль* идеального газа от 1 до 100 *атм* при 20° С.

19. При 25° С объем воды V определяется выражением

$$V = 18{,}066 - 0{,}000715\,p + 0{,}000000046\,p^2 \text{ см}^3/\text{моль}$$

для давлений p от 0 до 1000 *атм*, а

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0{,}0045 + 0{,}0000014\,p \text{ см}^3/\text{град}\cdot\text{моль}.$$

Определить работу, необходимую для сжатия 1 *моль* воды от 1 до 1000 *атм* при 25° С и найти возрастание ее внутренней энергии.

20. Теплота плавления льда при 1 *атм* и 0° С равна $\Delta H = 1436{,}3$ *кал/моль*, а теплота испарения при 1 *атм* и 100° С $\Delta H = 9717{,}1$ *кал/моль*. Считая, что средняя теплоемкость воды при 1 *атм* между 0 и 100° С равна 18,046 *кал/град·моль*, вычислить разность между энтропией 1 *моль* льда при 1 *атм* и 0° С и энтропией 1 *моль* пара при 1 *атм* и 100° С.

21. Теплоемкость некоторого вещества массой M в твердом состоянии равна c_s, а в жидком состоянии c_l. При переходе из твердого состояния в жидкое, происходящем при температуре T_0, поглощается скрытая теплота Q_0. Полагая, что все удельные теплоемкости не зависят от температуры, вычислить приращение энтропии этого вещества при температуре T_1 ($< T_0$) в переохлажденном жидком состоянии по сравнению с твердым состоянием при той же температуре. (Считать, что удельная теплоемкость переохлажденной жидкости также равна c_l.)

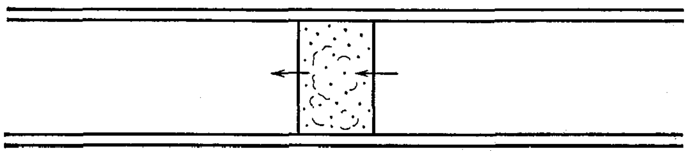
22. Пусть для некоторого твердого тела экспериментально найдено, что при температуре T в интервале давлений $p_A \leqslant p \leqslant p_B$ имеет место следующая зависимость:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = a + bp + cp^2.$$

Насколько возрастет энтропия при сжатии тела от давления p_A до p_B при постоянной температуре T?

23. Выразить коэффициент $V\,(\partial T/\partial V)_S$, определяющий изменение температуры при квазистатическом адиабатическом расширении газа, через величины, которые могут быть найдены из уравнения состояния.

24. В эксперименте Джоуля — Томсона газ, заключенный в трубку с адиабатическими стенками, протекает при стационарных условиях через пористую перегородку из области с высоким давлением в область низкого давления, причем давления по обе стороны пористой перегородки поддерживаются постоянными (фиг. 32). В результате этого температуры по обе стороны перегородки различны. Доказать, что в этом эксперименте энтальпия остается постоянной, и выразить через C_p и $(\partial V/\partial T)_p$ величину $(\partial T/\partial p)_H$, определяющую изменение температуры (коэффициент Джоуля — Томсона). Кроме того, для тех случаев, когда в достаточно хорошем приближении уравнение состояния можно записать в виде $pV = RT + B(T)p$, выразить коэффициент Джоуля — Томсона через B.



Фиг. 32.

25. Гей-Люссак произвел измерения изменения температуры газа, испытывающего свободное расширение в вакуум. Записать уравнение, определяющее изменение температуры dT при свободном расширении газа от объема V до $V + dV$.

26. Магнитная восприимчивость парамагнитного вещества подчиняется закону Кюри $\chi = C/T$ (C — константа), а внутренняя энергия определяется выражением $U = aT^4$ (a — положительная константа).

а) Найти теплоту намагничивания, когда поле возрастает от 0 до H_1, а температура сохраняет постоянное значение T_1.

б) Как меняется температура при адиабатическом размагничивании, т. е. при адиабатическом уменьшении поля от H_1 до 0?

27. В результате измерений установлено, что в некоторой области температур намагниченность M парамагнитного тела зависит только от отношения H/T, т. е. $M = f\,(H/T)$. Доказать, что внутренняя энергия не зависит от M, и найти функциональную форму энтропии S.

28. Рассмотреть все возможные процессы, с помощью которых тело с теплоемкостью C может охладиться путем отдачи тепла от температуры T_1 до температуры T_0 ($<T_1$) теплового резервуара. Как добиться того, чтобы работа, совершаемая при этом процессе, была максимальной? Какова эта максимальная величина? Для простоты считать C константой.

29. При 0° С теплота плавления льда равна 1436,3 *кал/моль*. Холодильник должен произвести тонну льда при комнатной температуре (25° С). Какое минимальное количество электроэнергии (в *квт·ч*) необходимо для этого?

[Б]

30. Вывести принцип Каратеодори из принципа Томсона.

31. Доказать, что процесс перемешивания двух различных идеальных газов путем диффузии не может быть обратимым, так как это несовместимо с принципом Томсона.

32. Два идеальных газа, по 1 *моль* каждого, с теплоемкостями C'_V и C''_V находятся в цилиндре, где они разделены адиабатическим подвижным поршнем. Доказать, что эта термически неоднородная система неголономна, т. е. для приращения $d'Q$ не существует интегрирующего множителя.

33. Доказать, что для вещества, внутренняя энергия которого не зависит от объема, справедливы следующие утверждения:

а) Теплоемкость при постоянном объеме C_V зависит только от T.

б) Объем V зависит только от отношения p/T.

в) Разность теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме зависит только от отношения p/T.

34. Доказать, что у газа ван дер Ваальса теплоемкость при постоянном объеме зависит только от температуры, и найти выражение для внутренней энергии и энтропии.

35. Пусть газ подчиняется уравнению состояния ван дер Ваальса $(p + a/V^2)(V - b) = RT$, а его молярная теплоемкость при постоянном объеме C_V постоянна и не зависит от температуры. Показать, что внутренняя энергия (на 1 *моль*) такого газа U определяется выражением

$$U = C_V T - \frac{a}{V} + \text{const}$$

и что при адиабатическом квазистатическом изменении выполняется соотношение

$$T(V-b)^{\gamma-1} = \text{const}, \quad \text{или} \quad \left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b)^{\gamma} = \text{const},$$

где $\gamma = (C_V + R)/C_V$. Кроме того, найти изменение температуры этого газа при его свободном расширении в вакуум.

36. Вычислить коэффициент Джоуля — Томсона $(\partial T/\partial p)_H$ для разреженного газа ван дер Ваальса с точностью до второго порядка по nb/V ($\ll 1$) и na/VRT ($\ll 1$). Кроме того, определить температуру T_i, при которой коэффициент Джоуля — Томсона обращается в нуль, и выразить ее через критическую температуру $T_c = 8a/27Rb$.

37. Ни один из реальных газов на самом деле не является идеальным. При малых значениях p уравнение состояния реального газа можно записать в виде

$$pV = A + Bp + Cp^2 + \ldots \tag{1}$$

и

$$U = \alpha + \beta p + \gamma p^2 + \ldots, \tag{2}$$

где A, B, C, ... и α, β, γ, ... — известные функции от температуры. Показать, как с помощью этого газа можно измерить абсолютную температуру.

38. Для заданного вещества коэффициент расширения $\alpha = V^{-1}(\partial V/\partial\theta)_p$ измеряется с помощью произвольной температурной шкалы θ. Измеряется также количество тепла $-d'Q/dp \equiv L_p$ (скрытая теплота расширения), поглощаемое при изотермическом расширении вещества при изменении давления p. Рассмотреть метод, позволяющий связать эмпирическую температуру θ с абсолютной температурой, и разобрать его принципиальные основы.

39. Показать, что внутреннюю энергию U и энтропию S единичного объема парамагнитного вещества, подчиняющегося закону Кюри — Вейсса $\chi = C/(T - \Theta)$ (где C и Θ — константы, T — абсолютная температура и χ — восприимчивость), можно представить в виде

$$U = \int^T C_M\, dT - \frac{\Theta}{2C} M^2 + \text{const},$$

$$S = \int^T C_M \frac{dT}{T} - \frac{M^2}{2C} + \text{const},$$

где C_M — теплоемкость при постоянной намагниченности M.

40. Доказать следующее соотношение между объемной магнитострикцией и производной от магнитного момента по давлению:

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

Далее показать, что при изотермическом увеличении поля от 0 до H изменение объема (при $|\Delta V| \ll V$) имеет вид

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{H^2}{2}\left[\beta\chi - \left(\frac{\partial\chi}{\partial p}\right)_T\right].$$

Здесь I — магнитный момент всего образца, $\beta = -(1/V) \times (\partial V/\partial p)_{H,T}$ — изотермическая сжимаемость, $\chi = I/HV$ — изотермическая магнитная восприимчивость. Магнитное поле и намагниченность считать однородными во всем объеме образца.

41. Доказать, что количество тепла $\delta'Q$, полученное системой, не обменивающейся веществом с окружающей средой, в случае изотермического процесса при постоянном объеме связано с минимальной работой $\delta W_{\text{мин}}$ соотношением

$$\text{а)}\ \frac{\delta'Q}{T^2} = -\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\delta W_{\text{мин}}}{T}\right)\right]_V,$$

а в случае изотермического процесса при постоянном давлении — соотношением

$$б)\ \frac{\delta' Q}{T^2} = -\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\delta W_{\text{мин}}}{T}\right)\right]_p.$$

(Эти уравнения называются уравнениями Гиббса — Гельмгольца или уравнениями Кельвина. Они используются для определения $\delta W_{\text{мин}}$ по измеряемой величине $\delta' Q$.)

[B]

42. Как можно вычислить молярную теплоемкость газа при постоянном давлении в предельном случае $p = 0$, когда он становится идеальным газом, располагая реально измеренными значениями теплоемкости при конечном давлении p?

43. С помощью уравнения состояния Дитеричи $p = nRT(V - nb)^{-1}\exp(-na/RTV)$ определить зависимость температуры инверсии для эффекта Джоуля — Томсона от давления и изобразить ее графически. Использовать закон соответственных состояний и выразить значения давления, температуры и объема через критические величины; см. гл. 1, задача 12. Провести такое же рассмотрение для газа ван дер Ваальса.

44. Чтобы получить абсолютную температуру, нужно прокалибровать эмпирическую температуру θ, измеренную с помощью газового термометра (при постоянном давлении). Для этого необходимо при фиксированном давлении определить зависимость от θ плотности ρ, теплоемкости и коэффициента Джоуля — Томсона. Вывести основную формулу, необходимую для такой калибровки.

θ, °C	μ
0	0,257
25	0,220
50	0,183
75	0,153
100	0,129

45. Значения коэффициента Джоуля — Томсона μ для воздуха с давлением 1 *кг/см*^{2} приведены в таблице. Плотность воздуха ρ аппроксимируется формулой

$$\rho = \frac{0{,}0012932}{1 + 0{,}003669\theta}\,\frac{p}{760}\ г \cdot см^{-3},$$

где p — давление в *мм рт. ст.* и θ — температура в °C. В интервале температур от 0 до 100° C удельная теплоемкость при постоянном давлении почти не меняется и равна 0,240 *кал*$\cdot$*г*$^{-1}\cdot$*град*$^{-1}$.

С помощью этих данных определить численное значение 0° C в абсолютной температурной шкале.