

уравнение системы (2), кроме последнего, на $-1/T_2^{(e)}, \dots, -1/T_{n-1}^{(e)}$ соответственно и складывая все полученные уравнения и уравнения (3), находим

$$\frac{Q_1'}{T_1^{(e)}} + \frac{Q_n''}{T_n^{(e)}} = \frac{Q_2}{T_2^{(e)}} + \frac{Q_3}{T_3^{(e)}} + \dots + \frac{Q_n}{T_n^{(e)}}. \quad (4)$$

Поскольку условия (2) выполняются, суммарный эффект всех циклов заключается в потере тепла резервуарами R_1 и R_n . Если $T_n^{(e)} > T_1^{(e)}$, то из принципа Клаузиуса следует

$$Q_n + Q_n'' \geq 0, \quad Q_1 + Q_1' \leq 0. \quad (5)$$

С другой стороны, из уравнений (2) имеем

$$Q_n + Q_n'' = -(Q_1 + Q_1'),$$

откуда

$$\frac{Q_n + Q_n''}{T_n^{(e)}} \leq -\frac{Q_1 + Q_1'}{T_1^{(e)}}, \quad (6)$$

или

$$\frac{Q_1'}{T_1^{(e)}} + \frac{Q_n''}{T_n^{(e)}} \leq -\left(\frac{Q_1}{T_1^{(e)}} + \frac{Q_n}{T_n^{(e)}}\right). \quad (6')$$

Тогда из (4) и (6') следует

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i^{(e)}} \leq 0. \quad (7)$$

Это неравенство является следствием неравенств (5) и переходит в равенство в случае обратимого процесса.

2. а) Для изотермического обратимого процесса неравенство Клаузиуса переходит в равенство

$$\frac{1}{T} \oint d'Q = 0,$$

где $d'Q$ — бесконечно малое приращение количества тепла, T — температура. Следовательно, полное количество тепла, поглощаемое из термостата $Q = \oint d'Q$, равно нулю. Кроме того, согласно первому закону термодинамики [см. (1.2)], $U_2 - U_1 = Q + A$ (где $U_2 - U_1$ — увеличение внутренней энергии, A — работа, совершаемая термостатом). Так как $U_2 - U_1 = 0$, то совершаемая работа $A = -Q = 0$ также равна нулю.

б) Предположим, что для рассматриваемого процесса полный приток тепла Q из термостата не равен нулю и положителен, т. е. $Q > 0$. Так как система вернулась в свое исходное состояние, то из первого закона следует, что $Q + A = 0$, а работа A , совер-

шаемая термостатом, равна $A = -Q < 0$. Это означает, что в рассматриваемом обратимом процессе теплота берется от одного теплового резервуара и превращается в работу, причем никаких изменений системы не происходит. Такой результат противоречит принципу Томсона, поэтому неравенство $Q > 0$ невозможно. Таким же образом, рассматривая обратный процесс, можно доказать, что неравенство $Q < 0$ также противоречит принципу

Томсона. Следовательно, должны иметь место равенства $Q = 0, A = 0$.

3. Предположим, что на $p - V$ -диаграмме две адиабаты a и b пересекаются в точке C (фиг. 33). Рассмотрим изотерму, которая пересекает адиабаты a и b в точках A и B соответственно. (Такая изотерма всегда существует, ибо наклон изотермы всегда меньше наклона адиабаты; см. гл. 1, пример 7.) Процесс $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ можно считать обратимым циклом, при котором система получает тепло Q от термостата только на изотермическом участке $A \rightarrow B$.

Работа A , совершаемая системой, равна площади фигуры ABC и положительна. Из первого закона термодинамики следует, что $Q = A$, поэтому величина Q также положительна. Это означает, что тепло, которое берется от теплового резервуара, полностью преобразуется в работу. Такой результат противоречит принципу Томсона. Следовательно, адиабаты не могут пересекаться.

4. Согласно неравенству Клаузиуса, имеем

$$\int_{(a)} \frac{d'Q_1}{T^{(e)}} - \int_{(b)} \frac{d'Q_2}{T^{(e)}} \leq 0,$$

ИЛИ

$$\int_{(a)} \frac{d'Q_1}{T^{(e)}} \leq \int_{(b)} \frac{d'Q_2}{T^{(e)}}, \quad (1)$$

где поглощение тепла тепловой машиной происходит в процессе (a) ($d'Q_1 > 0$), а отдача тепла — в процессе (b) ($d'Q_2 > 0$ — количество тепла, отдаваемое резервуару). Если $T_{\text{макс}}$ — максимальное значение $T^{(e)}$ в процессе (a), а $T_{\text{мин}}$ — минимальное значение $T^{(e)}$ в процессе (b), то из соотношения (1) следует

$$\frac{Q_1}{T_{\text{макс}}} \leq \frac{Q_2}{T_{\text{мин}}}, \quad \text{или} \quad \frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_{\text{мин}}}{T_{\text{макс}}}.$$

(Равенство имеет место только в том случае, когда используются всего два тепловых резервуара, а цикл обратим. В случае трех и более резервуаров равенство не может иметь места даже для обратимого цикла.) Работа W , совершаемая над термостатом, равна $W = Q_1 - Q_2$, откуда к. п. д.

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_{\text{мин}}}{T_{\text{макс}}}.$$

5. а) Как показано в гл. 1, пример 6, подная работа, совершаемая системой (газом), равна разности работы, совершаемой газом в процессе $c \rightarrow d$, и работы, совершаемой термостатом над газом в процессе $a \rightarrow b$, т. е. $W = C_V [(T_c - T_d) - (T_b - T_a)]$. С другой стороны, газ в процессе $b \rightarrow c$ получает теплоту $Q = C_V (T_c - T_b)$. Для адиабатического процесса [см. гл. 1, пример 6, соотношение (2а)] $TV^{\gamma-1} = \text{const}$, откуда $T_c V_2^{\gamma-1} = T_d V_1^{\gamma-1}$ и $T_c V_2^{\gamma-1} = T_a V_1^{\gamma-1}$. К. п. д. при этом принимает вид

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{T_c - T_b - T_d + T_a}{T_c - T_b} = 1 - \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b}.$$

Так как

$$\frac{T_d}{T_c} = \frac{T_a}{T_b} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b},$$

имеем

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

б) Работа совершается не только при адиабатических процессах $c \rightarrow d$ и $a \rightarrow b$, но также и в процессах $b \rightarrow c$, $d \rightarrow a$. Поэтому

$$W = C_V [(T_c - T_d) - (T_b - T_a)] + p_2 (V_c - V_b) - p_1 (V_d - V_a).$$

С помощью уравнения состояния $pV = nRT = (C_p - C_V)T = C_V(\gamma - 1)T$ получаем

$$W = C_p (T_c - T_b - T_d + T_a).$$

В процессе $b \rightarrow c$ газ получает тепло $Q = C_p (T_c - T_b)$. Для адиабатического процесса $pV^\gamma = \text{const}$ и $TP^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{const}$, откуда вытекают равенства

$$\frac{T_a}{T_b} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \quad \text{и} \quad \frac{T_d}{T_c} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{(\gamma-1)/\gamma}.$$

Следовательно,

$$\eta = \frac{W}{Q} = 1 - \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b} = 1 - \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{(\gamma-1)/\gamma}.$$

$$\begin{aligned} \text{в) } W &= C_V [T_c - T_d - (T_b - T_a)] + p_2 (V_c - V_b) = \\ &= C_V [T_c - T_d - T_b + T_a + (\gamma - 1)(T_c - T_b)] = \\ &= C_V [\gamma(T_c - T_b) - (T_d - T_a)]. \end{aligned}$$

Теплота, поглощаемая при процессе $b \rightarrow c$, равна $Q = C_p(T_c - T_b)$. Следовательно,

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b}.$$

Отсюда с учетом равенств

$$\frac{T_c}{T_b} = \frac{V_2}{V_3}, \quad T_a V_1^{\gamma-1} = T_b V_3^{\gamma-1} \quad \text{и} \quad T_c V_2^{\gamma-1} = T_d V_1^{\gamma-1}$$

получаем соотношение, которое требовалось доказать.

З а м е ч а н и е. В соответствии с выводами задачи 4 к. п. д. во всех трех случаях не должен превышать $1 - T_a/T_c$.

6. Приведенное утверждение очевидно, если абсолютная температура определяется с помощью неравенства Клаузиуса (2.9) (равенство имеет место только в случае квазистатического процесса). Если абсолютная температура не определена, то следует воспользоваться доказательством соотношения (2.8) в § 5.

7. При квазистатическом изменении состояния моля идеального газа изменение энтропии dS определяется соотношением (2.16)

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

где U — внутренняя энергия, p — давление и V — объем. С помощью равенств $dU = C_V^0 dT$ и $pV = RT$ получаем

$$dS = \frac{C_V^0}{T} dT + \frac{R}{V} dV.$$

Следовательно,

$$S = C_V^0 \ln T + R \ln V + S_0, \quad (1)$$

где S_0 — постоянная интегрирования.

З а м е ч а н и е. Если имеется n молей газа, то в силу экстенсивности энтропии S соотношение (1) принимает вид

$$S(T, V, n) = n \left(C_V^0 \ln T + R \ln \frac{V}{n} + S_0 \right). \quad (2)$$

8. Так как газ адиабатически расширяется в вакуум, он не совершает работы ($d'A = 0$) и не обменивается теплом с окружающей средой ($d'Q = 0$). Согласно первому закону термодинамики, изменение его внутренней энергии U также равно нулю. Тогда изменение его температуры также равно нулю, так как для идеального газа в силу (1.12) $dU = nC_V^0 dT$. Энтропия идеального газа определяется выражением

$$S = n \left(C_V^0 \ln T + R \ln \frac{V}{n} + S_0 \right)$$

(см. замечание к предыдущей задаче). Поэтому приращение энтропии в этом процессе будет иметь вид

$$\Delta S = S(T, V_2) - S(T, V_1) = nR \ln \frac{V_2}{V_1},$$

откуда вытекает, что $\Delta S > 0$, так как $V_2 > V_1$. Следовательно, при этом адиабатическом процессе происходит возрастание энтропии. Согласно второму закону термодинамики, такой процесс является необратимым.

9. При квазистатическом изменении состояния идеального газа, которому соответствуют кривые на фиг. 34, имеет место следующее равенство [см. гл. 1, пример 3, соотношения (1) и (3)]:

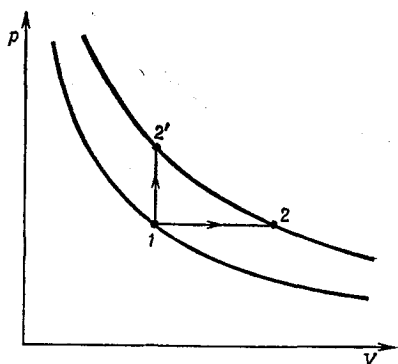
$$d'Q = C_V dT + p dV = C_p dT - V dp. \quad (1)$$

Приращение энтропии $(\Delta S)_p$ при постоянном давлении имеет вид

$$(\Delta S)_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T},$$

а при постоянном объеме

$$(\Delta S)_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}.$$



Ф и г. 34.

Следовательно, отношение приращений энтропии равно C_p/C_V , если C_V и C_p постоянны.

10. Мы уже установили, что

$$pv = f(T) \text{ и } u = u(T).$$

Из основного уравнения термодинамики

$$ds = \frac{du + p dv}{T}$$

имеем (см. пример 2)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p = 0. \quad (1)$$

Умножая это уравнение на v , находим

$$T \frac{df(T)}{dT} - f(T) = 0. \quad (2)$$

Интегрируя его, получаем

$$f(T) = \text{const} \cdot T. \quad (3)$$

Константа не зависит от температуры и объема, следовательно, уравнение состояния имеет форму

$$pv = AT \quad (A - \text{константа}). \quad (4)$$

11. Из равенства $(\partial U/\partial V)_\theta = 0$ находим $dU = g(\theta) d\theta$. Разделим на $f(\theta)$ уравнение для квазистатического процесса

$$d'Q = dU + pdV = g(\theta) d\theta + pdV.$$

В результате получим

$$\frac{d'Q}{f} = \frac{g(\theta) d\theta}{f} + \frac{p dV}{f} = \frac{g(\theta) d\theta}{f(\theta)} + \frac{dV}{V}.$$

Это выражение, как нетрудно видеть, является полным дифференциалом. Если теперь положить

$$\frac{d'Q}{f} = dS,$$

то S будет функцией состояния. Из рассмотрения цикла Карно следует, что отношение количества тепла Q_1 , полученного от горячего теплового резервуара с температурой θ_1 , к количеству тепла Q_2 , переданного холодному тепловому резервуару с температурой θ_2 , определяется из соотношения

$$\oint dS = \frac{Q_1}{f(\theta_1)} - \frac{Q_2}{f(\theta_2)} = 0,$$

откуда

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)}.$$

Следовательно, согласно определению абсолютной температуры (2.5), $f(\theta) = \text{const} \cdot T$. (Другой способ см. в решении задачи 10.)

12. Пусть U — внутренняя энергия и S — энтропия излучения в объеме V . Тогда

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU + p dV}{T} = \frac{d(\sigma T^4 V) + \frac{1}{3} \sigma T^4 dV}{T} = \\ &= 4\sigma T^2 V dT + \frac{4}{3} \sigma T^3 dV = d\left(\frac{4}{3} \sigma T^3 V\right), \end{aligned} \quad (1)$$

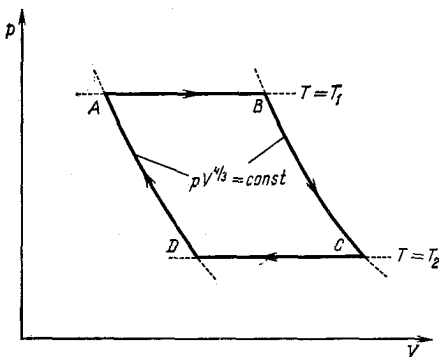
$$S = \frac{4}{3} \sigma T^3 V + \text{const.}$$

Следовательно, плотность энтропии s имеет вид

$$s = \frac{4}{3} \sigma T^3. \quad (2)$$

Для изотермического процесса $u = \text{const}$ и $p = \text{const}$, а для адиабатического $T^3 V = \text{const}$ и, следовательно, $pV^{4/3} = \text{const}$. Рас-

смотрим цикл Карно, изображенный на фиг. 35. Количество тепла, которым система обменивается с термостатами в процессах



Ф и г. 35.

$A \rightarrow B$ и $C \rightarrow D$, равно соответственно Q_1 и Q_2 . Эти величины определяются следующим образом:

$$Q_1 = \int_A^B (dU + p dV) = \frac{4}{3} \sigma T_1^4 (V_B - V_A),$$

$$Q_2 = \frac{4}{3} \sigma T_2^4 (V_C - V_D).$$

С помощью соотношений для адиабатических процессов $V_B T_B^3 = V_C T_C^3$ и $V_A T_A^3 = V_D T_D^3$ или $V_B T_1^3 = V_C T_2^3$, $V_A T_1^3 = V_D T_2^3$ получаем

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}.$$

Работа, совершаемая за весь цикл $ABCD$, имеет вид $\frac{4}{3} \sigma T_1^3 (T_2 - T_1) \times (V_A - V_B)$ и равна разности $Q_1 - Q_2$.

13. Первый закон термодинамики $d'Q = dU - d'A$ для квазистатического процесса изменения состояния парамагнитного тела имеет вид (см. гл. 1, пример 1)

$$d'Q = dU - HdM \quad (1)$$

(мы рассматриваем единичный объем), где U зависит только от температуры и не зависит от M . Из соотношения $M = \chi H$ следует, что $H = M/\chi = M\theta$. Здесь χ и $\theta = 1/\chi$ также не зависят от M , а зависят только от температуры. Разделив (1) на θ , получаем

$$\frac{d'Q}{\theta} = \frac{dU}{\theta} - M dM = dS, \quad (2)$$

где dS — полный дифференциал. Следовательно, величина $\theta = 1/\chi$ является интегрирующим множителем для $d'Q$. Так как величина θ зависит только от температуры, она должна быть пропорциональна абсолютной температуре. Действительно, если мы рассмотрим цикл Карно для этого парамагнитного тела, то отношение полученного от горячего резервуара количества тепла Q_1 к количеству тепла Q_2 , отданного холодному резервуару, будет равно θ_1/θ_2 , как это видно из соотношения

$$0 = \oint dS = \oint \frac{d'Q}{\theta} = \frac{Q_1}{\theta_1} - \frac{Q_2}{\theta_2}.$$

14. (Другой способ решения см. в гл. 1, пример 7.)

а) Адиабатическая и изотермическая сжимаемости определяются соответственно соотношениями

$$\begin{aligned} \kappa_S &\equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S, \\ \kappa_T &\equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \end{aligned} \quad (1)$$

где S — энтропия. С помощью (1.23) κ_S можно записать в виде

$$\kappa_S = \frac{1}{V} \frac{(\partial S / \partial p)_V}{(\partial S / \partial V)_p}. \quad (2)$$

Если S считать функцией от T и V , т. е. $S(T, V) = S(T(p, V), V)$, то

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V. \quad (3)$$

Аналогичным образом, считая $S(T, p) = S(T(p, V), p)$, имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p. \quad (4)$$

Подставляя (3) и (4) в (2), находим

$$\kappa_S = \frac{C_V}{VC_p} \frac{(\partial T / \partial p)_V}{(\partial T / \partial V)_p} = -\frac{C_V}{C_p V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{C_V}{C_p} \kappa_T; \quad (5)$$

здесь мы снова воспользовались соотношением (1.23).

б) Если для вычисления адиабатической магнитной восприимчивости $\chi_S = (\partial M / \partial H)_S$ и изотермической магнитной восприимчивости $\chi_T = (\partial M / \partial H)_T$ использовать такой же метод, что и при вычислении сжимаемости (заменяя $V \rightarrow M$ и $-p \rightarrow H$), то получим $\chi_S = (C_M / C_H) \chi_T$.

15. а) Один способ доказательства приведен в решении примера 2. Здесь мы дадим другое доказательство. Из равенства

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

следует

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) - p \right], \text{ т. е. } \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (2)$$

Подставляя это соотношение в выражение для $\partial U/\partial V$, полученное из (1), находим

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

б) Подставляя в (2.16) выражение для энтальпии $H = U + pV$, имеем

$$dS = \frac{1}{T} (dH - V dp). \quad (3)$$

Следовательно,

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

С учетом равенства $\partial^2 S/\partial p \partial T = \partial^2 S/\partial T \partial p$ это дает

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

При другом методе решения следует исходить из соотношения $dH = d(U + pV) = TdS + Vdp$, а затем применить метод, использованный в п. «а».

16. а) Согласно определению $c_v = (d'q)_v/dT$, откуда с помощью второго закона термодинамики $d'q = Tds$ [см. (2.12)], получаем

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v.$$

Аналогичным образом находим

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p.$$

б) Из соотношения (2.16)

$$du = T ds - p dv \quad (1)$$

следуют равенства $(\partial u/\partial T)_v = T (\partial s/\partial T)_v$, $\partial^2 u/\partial v \partial T = T \partial^2 s/\partial v \partial T$. Кроме того, из определения энтальпии $h = u + pv$ имеем

$$dh = T ds + v dp, \quad (2)$$

а также $\partial^2 h/\partial T \partial p = T \partial^2 s/\partial T \partial p$.

в) Первое равенство доказано в решении задачи 15 [формула (2)]. Второе равенство доказывается следующим образом. Из (1) следует

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T - p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p.$$

Так как $\partial^2 u / \partial T \partial p = \partial^2 u / \partial p \partial T$, то $(\partial s / \partial p)_T = -(\partial v / \partial T)_p$. Другой способ решения аналогичен приведенному в примере 2. В качестве независимых переменных следует взять p и T и исходить из соотношения (2).

17. а) Как найдено в решении задачи 16,

$$c_p - c_v = T \left[\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \right]. \quad (1)$$

Считая $s = s(T, v(T, p))$ функцией от T и p , имеем

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (2)$$

Подставим теперь сюда соотношения Максвелла $(\partial s / \partial v)_T = (\partial p / \partial T)_v$ (см. задачу 16, п. «в»). Это дает

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v. \quad (3)$$

Теперь воспользуемся соотношением $(\partial p / \partial T)_v = -(\partial v / \partial T)_p / (\partial v / \partial p)_T$; после подстановки значений α и β получим ответ.

Другой способ решения состоит в следующем: подставим решение первой части задачи 15 из гл. 1 в решение задачи 16, п. «б», той же главы.

$$б) \quad c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = T \frac{\partial^2 s}{\partial p \partial T} = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p,$$

где мы воспользовались соотношением Максвелла $(\partial s / \partial p)_T = -(\partial v / \partial T)_p$ (см. задачу 16, п. «в»). Аналогичным образом, используя соотношение $(\partial s / \partial v)_T = (\partial p / \partial T)_v$, находим

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T} = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v.$$

18. Внутренняя энергия 1 моль идеального газа имеет вид $U = C_V T + U_0$ (C_V — молярная теплоемкость при постоянном объеме), а энтропия $S(T, p) = C_p \ln T - R \ln p + S_0$ (см. решение задачи 7). Здесь U_0 и S_0 — константы. Следовательно, свободная энергия будет иметь вид

$$F = U - TS = C_V T - C_p T \ln T + RT \ln p + U_0 - TS_0,$$

а термодинамический потенциал Гиббса

$$G = U - TS + pV = C_p T - C_p T \ln T + RT \ln p + U_0 - TS_0.$$

Изменение этих величин при сжатии газа от $p = 1$ атм до $p = 100$ атм (при $T = \text{const} = 293^\circ \text{K}$) имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta S &= S(T, 100) - S(T, 1) = \\ &= -R \ln 100 = -\frac{R \lg 100}{\lg e} \approx -4,6R \approx -9,2 \text{ кал/град}, \end{aligned}$$

$$\Delta F = \Delta G = RT \ln 100 = 293R \ln 100 \approx 2,7 \text{ ккал.}$$

З а м е ч а н и е. Здесь мы считаем C_V константой, но это допущение необязательно.

19. Если объем V и его приращение определяются выражениями

$$V = a + bp + cp^2, \quad (1)$$

$$dV = (b + 2cp) dp, \quad (2)$$

то необходимая работа A имеет вид

$$A = - \int p dV = - \left(\frac{1}{2} bp^2 + \frac{2}{3} cp^3 \right) \Big|_{p=1000}^{p=0}. \quad (3)$$

Подставляя сюда численные значения $b = -715 \cdot 10^{-6}$ и $c = 46 \cdot 10^{-9}$, получаем $A = 326,83 \text{ атм} \cdot \text{см}^3/\text{моль} = 33,116 \text{ дж/моль}$. Если при этом поглощается количество тепла Q , то приращение внутренней энергии ΔU равно

$$\Delta U = A + Q. \quad (4)$$

Для квазистатического процесса

$$Q = \int T dS = T \int dS = T \int \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = -T \int \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp. \quad (5)$$

[Здесь мы использовали соотношение Максвелла $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$; см. решение задачи 16, п. «в».] Следовательно,

$$Q = -298 \cdot \left(4,5 + \frac{1}{2} \cdot 1,4 \right) \text{ атм} \cdot \text{см}^3/\text{моль} \approx -157,0 \text{ дж/моль}, \quad (6)$$

откуда $\Delta U \approx -123,9 \text{ дж/моль}$.

20. Согласно определению, приращение энтропии имеет вид

$$\Delta S = S_v - S_i = \int_{i \rightarrow v} d'Q/T. \text{ Здесь интегрирование означает опре-}$$

деление полного количества поглощенного тепла $d'Q$, деленного на значение температуры T , на каждой стадии процесса квазистатического перехода из состояния i (лед при 0°C и 1 атм) в состояние v (пар при 100°C и 1 атм). Процесс перехода $i \rightarrow v$ можно разбить на три стадии $i \rightarrow w_0$ (где w_0 — состояние воды при 0°C и 1 атм) $\rightarrow w_{100}$ (w_{100} — вода при 100°C и 1 атм) $\rightarrow v$.

В процессе $i \rightarrow w_0$

$$\int_{i \rightarrow w_0} \frac{d'Q}{T} = \frac{1436}{273} \text{ кал/град} \cdot \text{моль} \approx 5,26 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}. \quad (1)$$

Предполагая, что при процессе $w_0 \rightarrow w_{100}$ средняя теплоемкость равна C_p , имеем

$$\begin{aligned} \int_{w_0 \rightarrow w_{100}} \frac{d'Q}{T} &= C_p \int_{w_0 \rightarrow w_{100}} \frac{dT}{T} = \\ &= 18,05 \ln \left(\frac{373}{273} \right) \text{ кал/град} \cdot \text{моль} \approx 5,63 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}, \quad (2) \end{aligned}$$

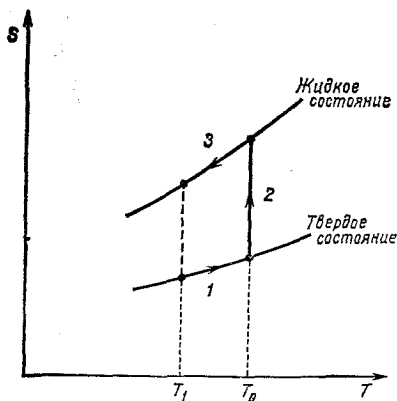
где мы использовали приближенное равенство $\ln(373/273) = \ln 1,366 \approx 0,312$. Для $w_{100} \rightarrow v$ имеем

$$\int_{w_{100} \rightarrow v} \frac{d'Q}{T} = \frac{972 \cdot 10}{373} \text{ кал/град} \cdot \text{моль} \approx 26,1 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}. \quad (3)$$

Складывая (1) — (3), получаем

$$\Delta S = 37,0 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}.$$

21. Рассмотрим квазистатический переход (фиг. 36) вещества из твердого состояния при температуре T_1 в переохлажденную жидкость при той же температуре T_1 . Этот переход имеет вид:



Фиг. 36.

твердое тело при $T_1 \xrightarrow{1}$ твердое тело при $T_0 \xrightarrow{2}$ жидкость при $T_0 \xrightarrow{3}$ жидкость при T_1 . Возрастание энтропии в процессе 1 составляет

$$\int_{T_1}^{T_0} \frac{d'Q}{T} = M c_s \ln \frac{T_0}{T_1}.$$

Возрастание энтропии в процессе 2 равно $M Q_0 / T_0$. Возрастание энтропии в процессе 3 имеет вид

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{d'Q}{T} = -M c_l \ln \frac{T_0}{T_1}.$$

Следовательно, у переохлажденной жидкости при температуре T_1 значение энтропии выше, чем у твердого тела при той же температуре T_1 на величину $\Delta S = M Q_0 / T_0 - M (c_l - c_s) \ln (T_0 / T_1)$.

22. С помощью соотношения Максвелла $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$ искомое увеличение энтропии можно записать в виде

$$\int dS = \int_{p_A}^{p_B} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = - \int_{p_A}^{p_B} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp = \\ = - \left[a(p_B - p_A) + \frac{1}{2} b(p_B^2 - p_A^2) + \frac{1}{3} c(p_B^3 - p_A^3) \right].$$

23. Из условия $dS = (\partial S/\partial T)_V dT + (\partial S/\partial V)_T dV = 0$ находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \frac{(\partial S/\partial V)_T}{(\partial S/\partial T)_V}$$

[см. (1.23)]. Далее, с помощью выражения для теплоемкости при постоянном объеме $C_V = T(\partial S/\partial T)_V$ и соотношения Максвелла $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ (см. задачу 16, п. «в») получаем

$$V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial \ln V} \right)_S = - \frac{VT}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

[Так как для газа $(\partial p/\partial T)_V > 0$, при адиабатическом расширении происходит уменьшение температуры T . Это охлаждение происходит из-за того, что при расширении газ совершает работу над термостатом.]

24. В гл. 1, пример 9, мы показали, что $H = \text{const}$. Изменение температуры при малом изменении давления получается из условия $dH = 0$, т. е.

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

С помощью равенства $C_p = (\partial H/\partial T)_p$ и формулы $(\partial H/\partial p)_T = -T(\partial V/\partial T)_p + V$ (см. задачу 15, п. «б») находим

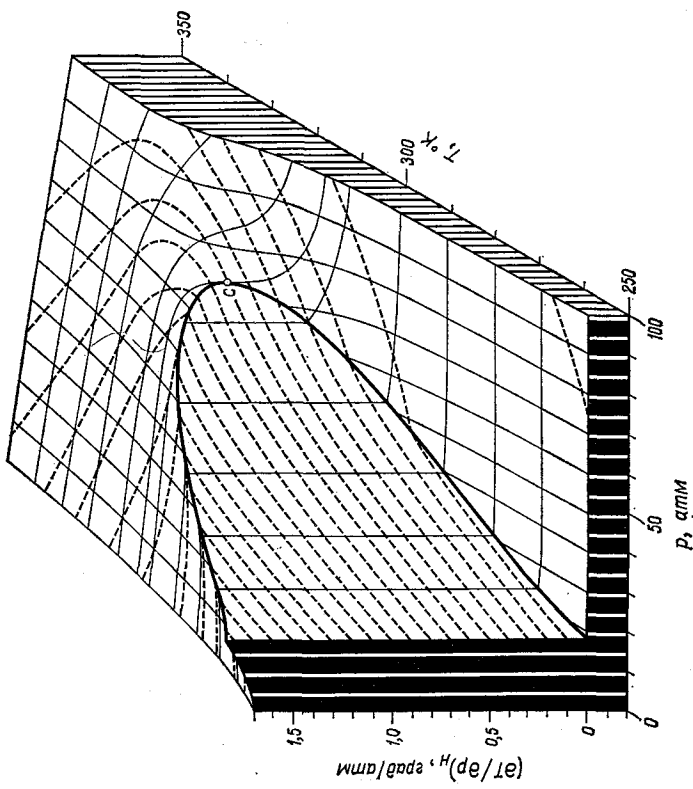
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]. \quad (1)$$

Если в это соотношение подставить уравнение состояния $pV = RT(1 + Bp)$, оно принимает вид

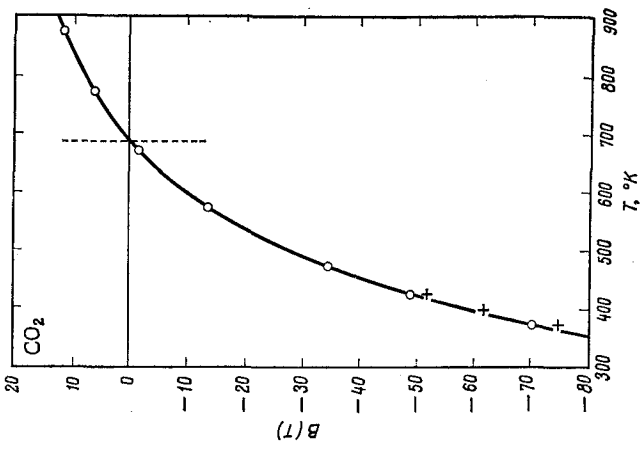
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left(T \frac{dB}{dT} - B \right). \quad (2)$$

Если 1 — точка, в которой касательная, проходящая через начало координат, касается кривой зависимости второго вириального коэффициента B от T , то при температуре T_1 , соответствующей этой точке, коэффициент Джоуля — Томсона меняет знак.

На фиг. 37 показана зависимость коэффициента Джоуля — Томсона от p и T , а на фиг. 38 — зависимость B от T для углекислого газа.



Ф и г. 37. Коэффициент Джоуля — Томсона для CO₂.

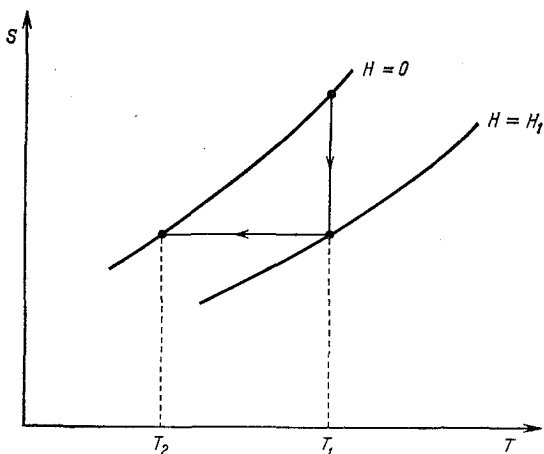


Ф и г. 38.

25. При свободном расширении газа в вакуум (адиабатический необратимый процесс) свободная энергия является константой. Решение этой задачи аналогично решениям задач 23 и 24. [Используем при этом (1.23) и результат задачи 15, п. «б».] Находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{(\partial U/\partial V)_T}{(\partial U/\partial T)_V} = \frac{1}{C_V} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right].$$

26. Для квазистатического процесса, в котором участвует еди-



Ф и г. 39.

ничный объем вещества, запишем соотношение

$$d'Q = dU - H dM. \quad (1)$$

Как известно, при изотермическом намагничивании $dU = 0$ и $M = CH/T$. Отсюда следует, что

$$Q = - \int_0^{H_1} H d \left(\frac{CH}{T_1} \right) = - \frac{C}{2T_1} H_1^2,$$

т. е. теплота изменяется на $-Q = CH_1^2/2T_1$. С помощью соотношения

$$dS = \frac{1}{T} (dU - H dM) = 4aT^2 dT - C \frac{H}{T} d \left(\frac{H}{T} \right)$$

получаем энтропию в виде

$$S = \frac{4}{3} aT^3 - \frac{1}{2} C \left(\frac{H}{T} \right)^2 + \text{const.} \quad (2)$$

При адиабатическом размагничивании от $H = H_1$ до $H = 0$ энтропия S не меняется (фиг. 39), откуда следует

$$\frac{4}{3} a T_2^3 = \frac{4}{3} a T_1^3 - \frac{1}{2} C \left(\frac{H_1}{T_1} \right)^2,$$

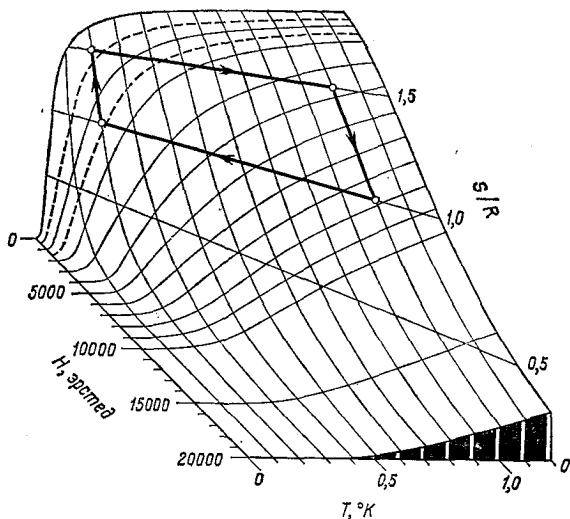
или

$$T_2^3 = T_1^3 - \frac{3C}{8a} \left(\frac{H_1}{T_1} \right)^2. \quad (3)$$

Так как $C > 0$ и $a > 0$, имеем $T_2 < T_1$. При малых значениях поля H_1 изменение температуры также мало и можно воспользоваться приближением

$$\Delta T = T_2 - T_1 \approx - \frac{CH_1^2}{8aT_1^4}.$$

З а м е ч а н и е. Для получения температур, меньших 1°K , используется адиабатическое размагничивание. На фиг. 40 изображена трехмерная поверхность, представляющая энтропию (связанную со спином электрона) железоаммониевых квасцов как



Ф и г. 40.

функцию магнитного поля и температуры. Цикл Карно (с диаграммой типа изображенной на фиг. 40 жирной линией), в котором в качестве рабочего вещества используется подобная парамагнитная соль, может быть использован для создания охлаждающего устройства. С помощью подобных холодильников была достигнута температура порядка $0,2^\circ \text{K}$.

Из соотношения (3) следует, что если при фиксированном значении T_1 увеличить H_1 до достаточно больших значений, то температура T_2 станет отрицательной. Однако выражение для энтропии (2), полученное без учета третьего закона термодинамики, неверно вблизи 0°K , поэтому его нельзя применять в тех случаях, когда оно приводит к отрицательной температуре T_2 . На самом деле ни с помощью адиабатического размагничивания, ни каким-либо иным способом невозможно достичь абсолютного нуля. Наинизшее значение температуры, полученное к настоящему времени путем адиабатического размагничивания, лежит вблизи $0,003^\circ \text{K}$.

27. Мы рассматриваем единичный объем. Из соотношения

$$dS = \frac{dU - HdM}{T} \quad (1)$$

находим

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T - \frac{H}{T}. \quad (2)$$

Подставляя сюда условие интегрируемости $\partial^2 S / \partial M \partial T = \partial^2 S / \partial T \partial M$, получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = -T^2 \left(\frac{\partial (H/T)}{\partial T}\right)_M \quad (3)$$

(см. задачу 15, п. «а»). Так как $M = f(H/T)$, правая часть равна нулю (действительно, если намагниченность M постоянна, то отношение H/T также постоянно). Следовательно,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = 0.$$

При этом соотношение (1) принимает вид

$$dS = \frac{1}{T} dU(T) - \frac{H}{T} f' \left(\frac{H}{T}\right) d\left(\frac{H}{T}\right)$$

или после интегрирования

$$S = \int \frac{dU(T)}{T} - \int_0^{H/T} x f'(x) dx + \text{const} = g(T) - \frac{H}{T} f\left(\frac{H}{T}\right) + \int_0^{H/T} f(x) dx + \text{const}. \quad (4)$$

28. Из принципа максимальности работы следует, что работа, получаемая при обратимом процессе, максимальна. (Если тело находится в непосредственном контакте с холодным резервуаром, то никакая работа не совершается.) Чтобы обратимым путем взять теплоту от тела и превратить ее в работу, можно воспользоваться

циклом Карно, при котором от теплового резервуара с температурой T поглощается количество тепла $d'Q = C |dT| = -CdT$ ($dT < 0$), а резервуару с температурой T_0 передается количество тепла $d'Q_0 = d'Q (T_0/T)$ и совершается работа

$$d'W = d'Q - d'Q_0 = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q.$$

В результате повторения этого цикла тело в конечном итоге приходит в состояние с температурой T_0 . При этом полная совершенная работа имеет вид

$$\begin{aligned} W &= \int d'W = \int \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q = - \int_{T_1}^{T_0} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) C dT = \\ &= C \left[(T_1 - T_0) - T_0 \ln \frac{T_1}{T_0} \right]. \end{aligned}$$

29. Эта задача является обратной по отношению к предыдущей. Мы находимся в комнате с температурой 25°C (298°K), которую можно считать тепловым резервуаром. Чтобы превратить воду с температурой 298°K в лед при 273°K , необходимо охладить ее, передав тепло резервуару с более высокой температурой, чем вода. Это можно сделать только путем совершения работы, которая будет минимальной в случае обратимого процесса. Используем цикл Карно, в котором количество тепла $d'Q$ берется от воды при температуре T , а резервуару с температурой $T' (> T)$ передается количество тепла $d'Q' = d'Q + d'W$. Так как $d'Q/d'Q' = T/T'$, то $d'W = d'Q (T' - T)/T$, где $d'Q = -CdT$, C — полная теплоемкость воды. Работа, которая необходима для охлаждения воды от 298 до 273°K , равна

$$\begin{aligned} W_1 &= \int_{298}^{273} \left(\frac{298}{T} - 1\right) dQ = \\ &= \int_{298}^{273} \left(\frac{298}{T} - 1\right) (-C dT) = C \left[298 \ln \frac{298}{273} - (298 - 273) \right]. \quad (1) \end{aligned}$$

Минимальная работа, необходимая для передачи скрытой теплоты замерзания L резервуару при 298°K , равна

$$W_2 = \frac{L \cdot (298 - 273)}{273}.$$

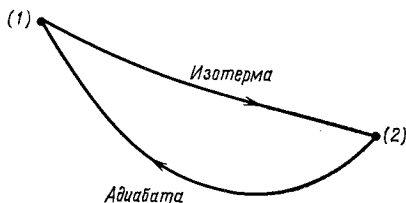
Используя заданное значение скрытой теплоты замерзания воды, теплоемкость $C_{\text{H}_2\text{O}} = 18,05 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$ и механический эквивалент теплоты $4,18 \text{ Дж/кал}$, находим $W_1 = 4,64 \cdot 10^6 \text{ Дж}$ и

$W_2 = 35,8 \cdot 10^6$ дж. Полная работа равна $W = W_1 + W_2 = 40,4 \cdot 10^6$ дж, что соответствует $40,4 \cdot 10^6 / 3,6 \cdot 10^6 = 11,2$ квт·ч.

30. Достаточно доказать, что в случае нарушения принципа Каратеодори принцип Томсона также нарушается. Предположим, что переход термически однородной системы из состояния (1) в состояние (2) происходит изотермически с поглощением положительного количества тепла Q . Из первого закона следует, что

$$Q = U_2 - U_1 - A, \quad (1)$$

где U_1 и U_2 — внутренняя энергия в состояниях (1) и (2), A — работа, совершаемая над системой. Теперь адиабатически переведем систему из состояния (2) обратно в состояние (1) (фиг. 41).



Ф и г. 41.

Если допустить, что принцип Каратеодори неверен, то такой переход будет возможен. Первый закон термодинамики утверждает, что

$$0 = U_1 - U_2 - A', \quad (2)$$

где A' — работа, совершаемая над системой в этом процессе. Из (1) и (2) следует

$$Q = -(A + A'). \quad (3)$$

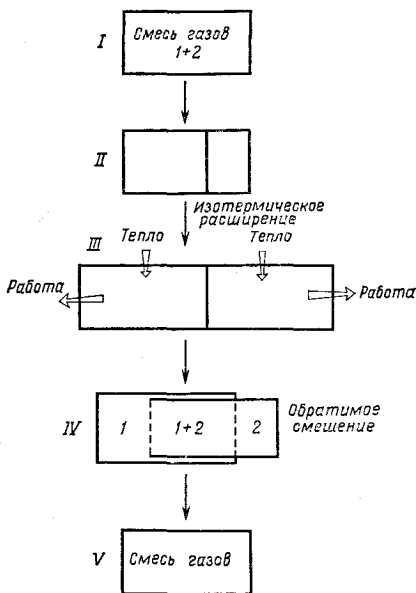
Следовательно, в цикле (1) → (2) → (1) система поглощает теплоту Q от термостата и совершает эквивалентное количество работы $-(A + A')$, что является нарушением принципа Томсона.

Д р у г о й с п о с о б р е ш е н и я. Принцип Клаузиуса (или Томсона) означает существование функции состояния S , причем $d'Q/T = dS$, где T — абсолютная температура. При адиабатическом процессе $d'Q = 0$, $dS = 0$, а так как dS — полный дифференциал, то $S = a$ ($= \text{const}$). Это означает, что в пространстве термодинамических переменных (например, x, y, z) существует семейство поверхностей $S(x, y, z) = a$. Начальное состояние (x_0, y_0, z_0) лежит на поверхности $S(x_0, y_0, z_0) = a$. Следовательно, все адиабатические обратимые процессы с исходным состоянием (x_0, y_0, z_0) должны лежать на этой поверхности, и ни одной точки вне этой поверхности нельзя достигнуть путем адиабатического

обратимого процесса. Следовательно, в любой сколь угодно малой окрестности исходного состояния (x_0, y_0, z_0) всегда существуют такие состояния, которые не могут быть достигнуты адиабатически. Это означает справедливость принципа Каратеодори.

З а м е ч а н и е. Принцип Каратеодори справедлив и для адиабатических необратимых процессов. Исходя из принципа Клаузиуса или принципа Томсона, можно доказать, что в силу неравенства Клаузиуса при адиабатическом необратимом процессе происходит возрастание энтропии S . Следовательно, при любом начальном состоянии (x_0, y_0, z_0) состояния с меньшими значениями энтропии, лежащие по одну сторону от поверхности $S(x, y, z) = S(x_0, y_0, z_0)$, не могут быть достигнуты никаким обратимым образом. Поэтому можно утверждать, что в сколь угодно близкой окрестности любого состояния существует состояние, в которое невозможно перейти ни с помощью обратимого, ни с помощью необратимого адиабатического процесса.

31. Рассмотрим смесь двух газов: n_1 молей газа 1 и n_2 молей газа 2. Каждый газ имеет объем V , температуру T и давление p . Предположим,



Ф и г. 42.

что диффузионное перемешивание этих газов представляет собой обратимый процесс. В таком случае можно разделить эту смесь на газ 1 объемом $V_1 = Vn_1/(n_1 + n_2)$ при температуре T и давлении p и газ 2 объемом $V_2 = Vn_2/(n_1 + n_2)$ при температуре T и давлении p без каких-либо иных изменений системы (процесс I \rightarrow II на фиг. 42). Далее увеличим изотермически объем каждого газа до V . При этом процессе (II \rightarrow III) теплота, поглощаемая из резервуара, преобразуется в работу. После этого, сделав в каждом контейнере одну стенку полупроницаемой (см. пример 5), можно вложить один контейнер в другой и, обратимым образом (без обмена теплом и совершения работы) смешав оба газа, вернуться в исходное состояние (III \rightarrow IV \rightarrow V = I). При этом в суммарном процессе на этапе II \rightarrow III происходит поглощение теплоты, которая целиком преобразуется в работу

без каких-либо других изменений системы, что противоречит принципу Томсона.

32. Количество тепла $d'Q$, поглощенное системой, равно сумме $d'Q'$ и $d'Q''$. Из первого закона термодинамики следует, что

$$d'Q' = C'_V dT' + p' dV' \quad \text{и} \quad d'Q'' = C''_V dT'' + p'' dV''.$$

Давления p' и p'' слева и справа от поршня всегда одинаковы ($p' = p'' = p$), так как части системы находятся в механическом равновесии между собой. С помощью уравнения состояния идеального газа $pV = RT$ выразим dV' и dV'' через dT' , dp и dT'' , dp . (Для этого умножим $dV/V = dT/T - dp/p$ на $pV = RT$, что дает $p dV = R dT - RT dp/p$.) Тогда получим

$$d'Q = d'Q' + d'Q'' = (C'_V + R) dT' + (C''_V + R) dT'' - \frac{R}{p} (T' + T'') dp. \quad (1)$$

В этой системе $d'Q$ является дифференциальной формой от трех переменных T' , T'' и p . Воспользуемся теперь условием существования интегрирующего множителя для формы

$$X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + X_3 dx_3; \quad (2)$$

это условие имеет вид

$$X_1 \left(\frac{\partial X_3}{\partial x_2} - \frac{\partial X_2}{\partial x_3} \right) + X_2 \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_3} - \frac{\partial X_3}{\partial x_1} \right) + X_3 \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1} - \frac{\partial X_1}{\partial x_2} \right) = 0 \quad (3)$$

(см. замечание 1). Полагая $x_1 = T'$, $x_2 = T''$, $x_3 = p$, $X_1 = C'_V + R$, $X_2 = C''_V + R$ и $X_3 = -(R/p)(T' + T'')$, представим левую часть соотношения (3) в виде

$$-(C'_V + R) \frac{R}{p} + (C''_V + R) \frac{R}{p} = \frac{R}{p} (C''_V - C'_V). \quad (4)$$

Эта величина не может быть равна нулю, так как $C'_V \neq C''_V$. Следовательно, $d'Q$ не имеет интегрирующего множителя.

З а м е ч а н и е 1. Если существует такой интегрирующий множитель $\lambda(x_1, x_2, x_3)$, что $\lambda(X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + X_3 dx_3) = d\varphi(x_1, x_2, x_3)$, то

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x_1} = \lambda X_1, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x_2} = \lambda X_2, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x_3} = \lambda X_3.$$

Полагая $\partial^2 \varphi / \partial x_1 \partial x_2 = \partial^2 \varphi / \partial x_2 \partial x_1$ и исключая из этих равенств λ , получаем в качестве условия интегрируемости соотношение (3).

З а м е ч а н и е 2. Этот пример свидетельствует о том, что в системе, температура которой неоднородна, необязательно существует интегрирующий множитель для $d'Q$. При доказательстве существования интегрирующего множителя при помощи второго закона термодинамики мы обязательно должны потребовать *термической однородности* системы.

33. Введем внутреннюю энергию u и энтропию s на единицу массы вещества. Если

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT = g(T) dT, \quad (1)$$

где $g(T)$ зависит только от T , то из равенства

$$du = Tds - pdv \quad (2)$$

получаем

$$Tds = g(T) dT + pdv,$$

а также, согласно определению,

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = g(T). \quad (3)$$

Следовательно, c_v зависит только от T , что доказывает утверждение «а».

Далее, с помощью (1) запишем (2) в виде

$$dv = \frac{T}{p} ds - \frac{g(T)}{p} dT.$$

Отсюда следует

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{T}{p} \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p - \frac{g(T)}{p} \quad (4)$$

и

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{T}{p} \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T. \quad (5)$$

Продифференцируем (2) по T и по p

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T - p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T,$$

а затем приравняем вторые смешанные производные $\partial^2 u / \partial p \partial T$ и $\partial^2 u / \partial T \partial p$. В результате получаем соотношения Максвелла

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (6)$$

Из соотношений (5) и (6) следует равенство

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = - \frac{T}{p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p, \quad (7)$$

которое фактически представляет собой доказательство утверждения «б». Чтобы убедиться в этом, будем считать v функцией от $x = p/T$ и T . Тогда

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_x = - \frac{p}{T^2} \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_T + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_x, \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_T. \quad (9)$$

Следовательно, (7) означает, что

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_x = 0.$$

Таким образом, v зависит только от $x = p/T$ (что и требуется доказать в п. «б»). По определению $c_p = T(\partial s/\partial T)_p$; тогда из (3) и (4) следует

$$c_p - c_v = p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Так как v зависит только от $x = p/T$, из (8) получаем

$$p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{p^2}{T^2} \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_T = -x^2 \frac{dv}{dx}.$$

Следовательно, разность $c_p - c_v$ также зависит только от x , что доказывает утверждение «в».

34. Обозначим через $C_V = (\partial U/\partial T)_V$ молярную теплоемкость при постоянном объеме, где U — внутренняя энергия на 1 моль, а V — молярный объем. Тогда, учитывая решение задачи 15, п. «а», получаем

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

Так как уравнение ван дер Ваальса (1.17) можно записать в виде

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

то правая часть соотношения (1) равна нулю, т. е. C_V не зависит от V , а зависит только от T . С помощью соотношения (1) в решении задачи 15 получаем

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \\ &= C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV. \end{aligned} \quad (3)$$

Интегрируя это выражение, находим

$$U = \int^T C_V dT - \frac{a}{V} + U_0 \quad (U_0 - \text{константа}). \quad (4)$$

С помощью (2) и (3) дифференциал энтропии записывается в виде

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p dV}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV, \quad (5)$$

откуда

$$S = \int^T \frac{C_V}{T} dT + R \ln(V-b) + S_0 \quad (S_0 - \text{константа}). \quad (6)$$

35. Если считать, что $C_V = \text{const}$, то для U будет справедливо соотношение (4) в решении предыдущей задачи. В случае адиабатического квазистатического изменения соотношение (5) в решении предыдущей задачи принимает вид

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV = \frac{C_V}{T} dT + \frac{C_p - C_V}{V-b} dV = 0$$

(с учетом соотношения Майера), или

$$\frac{dT}{T} + \frac{(\gamma-1)dV}{V-b} = 0,$$

откуда следует

$$T(V-b)^{\gamma-1} = \text{const.}$$

Подставляя это равенство в уравнение состояния ван дер Ваальса, получаем

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b)^\gamma = \text{const.}$$

При адиабатическом расширении в вакуум (необратимом!) $U = \text{const}$, откуда следует

$$T_2 - T_1 = \frac{a}{C_V} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right).$$

36. В решении задачи 24 было получено следующее выражение для коэффициента Джоуля—Томсона:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right]. \quad (1)$$

Используя уравнение ван дер Ваальса, записанное в приближенной (с точностью до $1/V^2$) форме, $p = nRT/V + n^2(RTb - a)/V^2$, получаем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \approx \frac{V}{T} \frac{1 + nb/V}{1 + (2n/V)(b - a/RT)} \approx \frac{V}{T} \left[1 + \frac{n}{V} \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \right] \quad (2)$$

и

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \approx \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right), \quad (3)$$

где C_p — молярная теплоемкость при постоянном давлении. Для температуры инверсии T_i , при которой коэффициент Джоуля—Томсона $(\partial T/\partial p)_H = 0$, из (3) имеем

$$T_i = \frac{2a}{Rb}. \quad (4)$$

Критическая температура $T_c = 8a/27Rb$ (см. гл. 1, пример 8), откуда $T_i = 27 T_c/4$.

37. Простейший способ решения основан на использовании соотношения $(\partial H/\partial p)_T = V - T(\partial V/\partial T)_p$ (см. задачу 15, п. «б»). Подставим в него $H = U + pV$ и приведенное в условиях задачи разложение для V ; тогда

$$\begin{aligned} & (B + \beta) + 2(C + \gamma)p + \dots = \\ & = \frac{1}{p}(A - TA') + (B - TB') + (C - TC')p + \dots, \end{aligned}$$

где $A' = dA/dT$, и т. д. В пределе $p \rightarrow 0$ это уравнение переходит в уравнение $A - TA' = 0$, решение которого имеет вид $A = \text{const} \times T$. Тогда абсолютную температуру можно определить следующим образом. Измерим значения pV при различных давлениях, но при фиксированной температуре T , а затем экстраполируем эти значения: $\lim_{p \rightarrow 0} pV = A$ (фиг. 5). Проделаем такую же процедуру при температуре какой-либо другой термометрической точки, например в тройной точке воды, температура которой $T_0 = 273,16^\circ \text{K}$ точно фиксирована. Тогда искомое значение абсолютной температуры будет определяться соотношением $A/A_{\text{тр. точки}} = T/T_0$.

38. Из равенства $\delta Q = T\delta S$ вытекает следующее определение скрытой теплоты расширения:

$$L_p \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1)$$

(здесь использовано соотношение Максвелла из задачи 16, п. «в»). Если вместо T использовать θ , то

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_p \frac{d\theta}{dT}.$$

Подставляя это равенство в (1), получаем $L_p = -(\partial V/\partial \theta)_p T d\theta/dT$, или

$$\frac{d \ln T}{d\theta} = -\frac{1}{L_p} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_p = -\frac{V\alpha(\theta)}{L_p(\theta)}.$$

Интегрируя по θ , находим

$$\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) = -V \int_{\theta_0}^{\theta} \frac{\alpha(\theta) d\theta}{L_p(\theta)} = f(\theta, \theta_0). \quad (2)$$

Правую часть можно определить путем численного интегрирования, используя экспериментально измеренные значения величин, входящих в подинтегральное выражение. Тогда это соотношение позволит установить связь между θ и T .

39. Подставив в соотношение (3) решения задачи 27 соотношение

$$H = \frac{M(T - \Theta)}{C}, \quad (1)$$

которое следует из равенства

$$M = \chi H = \frac{CH}{T - \Theta},$$

получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = -\frac{\Theta M}{C}. \quad (2)$$

Умножая оба соотношения (2) решения задачи 27 на T , а затем дифференцируя их по M и T , получаем соотношение Максвелла $(\partial S / \partial M)_T = -(\partial H / \partial T)_M$. С его помощью находим

$$\left(\frac{\partial C_M}{\partial M}\right)_T = \frac{T \partial^2 S}{\partial T \partial M} = -T \left(\frac{\partial^2 H}{\partial T^2}\right)_M = 0,$$

откуда следует, что C_M не зависит от M , а зависит только от T . Интегрируя полный дифференциал

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M dT + \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T dM = C_M dT - \frac{\Theta M dM}{C},$$

получаем

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

а интегрируя дифференциал

$$dS = \frac{dU - H dM}{T} = C_M \frac{dT}{T} - \frac{M dM}{C},$$

находим

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

40. Согласно первому и второму законам термодинамики,

$$dU = T dS - p dV + H dI, \quad (1)$$

где U — внутренняя энергия, S — энтропия и I — магнитный момент системы. Из (1) следует, что

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_H &= T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H - p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_H + H \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_H, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_p &= T \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_p + H \left(\frac{\partial I}{\partial H}\right)_p. \end{aligned} \quad (2)$$

Так как $\partial^2 X / \partial p \partial F = \partial^2 X / \partial H \partial p$ ($X = U, S, V, I$), имеем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_p = - \left(\frac{\partial I}{\partial p} \right)_H. \quad (3)$$

Подставляя в (3) $I = \chi H V$, получаем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_p = -H \left[V \left(\frac{\partial \chi}{\partial p} \right)_T + \chi \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right],$$

или

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_p = H \left[\beta \chi - \left(\frac{\partial \chi}{\partial p} \right)_T \right]. \quad (4)$$

Пренебрегая зависимостью χ и $(\partial \chi / \partial p)_T$ от H , проинтегрируем обе части по H от 0 до H . Это дает

$$\ln \frac{V + \Delta V}{V} = \frac{1}{2} H^2 \left[\beta \chi - \left(\frac{\partial \chi}{\partial p} \right)_T \right], \quad (5)$$

где ΔV — изменение объема. Обычно можно считать, что $\Delta V / V \ll 1$. Разложим по этому параметру левую часть (5) и ограничимся членом первого порядка. Тогда

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{2} H^2 \left[\beta \chi - \left(\frac{\partial \chi}{\partial p} \right)_T \right].$$

41. а) Согласно примеру 5, при изотермическом процессе при постоянном объеме $\delta W_{\text{мин}} = \delta F$, поэтому

$$\left[\frac{\partial (\delta W_{\text{мин}} / T)}{\partial T} \right]_V = - \frac{\delta F}{T^2} - \frac{\delta S}{T} = - \frac{\delta U}{T^2}.$$

При постоянном объеме (работа не производится) из этого соотношения следует

$$\delta U = \delta' Q.$$

б) При изотермическом процессе при постоянном давлении $\delta W_{\text{мин}} = \delta G$, откуда

$$\left[\frac{\partial (\delta W_{\text{мин}} / T)}{\partial T} \right]_p = - \frac{\delta G}{T^2} - \frac{\delta S}{T} = - \frac{\delta H}{T^2}.$$

В случае постоянного давления из этого соотношения следует

$$\delta H = \delta' Q.$$

42. Пусть уравнение состояния реального газа записано в виде

$$pV = f(p, T) = A + Bp + Cp^2 + \dots$$

С помощью соотношения $(\partial C_p / \partial p)_T = -T (\partial^2 V / \partial T^2)_p$ (см. задачу 17, п. «б») находим

$$C_p - C_p^{(0)} = \int_0^p \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T dp = - \int_0^p \frac{T}{p} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right)_p dp,$$

где $C_p^{(0)}$ — молярная теплоемкость при нулевом давлении. Подставим в это соотношение уравнение состояния и проведем интегрирование с учетом того, что $A \sim T$, $A''(T) = 0$ (см. решение задачи 37). При этом получаем

$$C_p^{(0)} = C_p + TB''p + \frac{1}{2}TC''p^2 + \dots \quad (1)$$

Следовательно, с помощью этого соотношения можно экстраполировать значения C_p , полученные при различных p и фиксированной температуре T , и определить $C_p^{(0)}$.

43. Обозначим критическую точку через (p_c, V_c, T_c) и введем $p = p/p_c$, $b = V/V_c$, $t = T/T_c$. Тогда уравнение Дитеричи запишется в виде

$$p(2b - 1) = t \exp\left(2 - \frac{2}{tb}\right) \quad (1)$$

(см. гл. 1, задача 12). Условие равенства нулю коэффициента Джоуля — Томсона $(\partial T/\partial p)_H = 0$ означает, что $T(\partial V/\partial T)_p - V = 0$, или

$$\left(\frac{\partial b}{\partial t}\right)_p = \frac{b}{t} \quad (2)$$

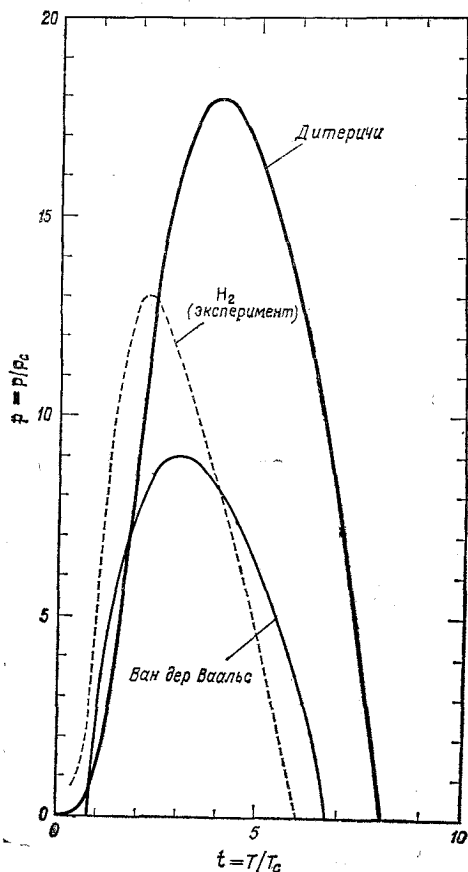
Дифференцируя (1) по t при постоянном p и подставляя туда (2) вместо $\partial b/\partial t$, получаем

$$b = \frac{4}{8-t} \quad (3)$$

Исключая с помощью этого равенства b из (1) находим

$$p = (8-t) \exp\left(\frac{5}{2} - \frac{4}{t}\right) \quad (4)$$

На фиг. 43 изображен график этой зависимости. По одну сторону от кривой темпера-



Ф и г. 43.

туры инверсии $(\partial T/\partial p)_H > 0$, т. е. при расширении газа в процессе Джоуля — Томсона происходит его охлаждение, а по другую $(\partial T/\partial p)_H < 0$, т. е. при расширении происходит нагрева-

ние газа. На фиг. 43 приведена также экспериментальная кривая для водорода H_2 . Аналогичное рассмотрение можно провести и для газа ван дер Ваальса, уравнение состояния которого в приведенных величинах имеет вид

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

(см. гл. 1, пример 8). Дифференцируя его по t , получаем

$$-\frac{6}{b^3} \left(\frac{\partial b}{\partial t}\right)_p \left(b - \frac{1}{3}\right) + \left(p + \frac{3}{b^2}\right) \left(\frac{\partial b}{\partial t}\right)_p = \frac{8}{3},$$

откуда

$$\left(\frac{\partial b}{\partial t}\right)_p = \frac{8}{3(p - 3/b^2 + 2/b^3)}. \quad (6)$$

Подставляя сюда условие $T(\partial V/\partial T)_p - V = 0$, или

$$t \left(\frac{\partial b}{\partial t}\right)_p - b = 0, \quad (7)$$

с учетом уравнения состояния (5) имеем

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

откуда

$$p = \frac{9}{b} \left(2 - \frac{1}{b}\right). \quad (8)$$

Подставляя уравнение (8) в (5), находим

$$\frac{18}{b^2} \left(b - \frac{1}{3}\right)^2 = \frac{8}{3} t,$$

или

$$b = \frac{1}{3 - 2\sqrt{\frac{1}{3}t}} \quad (9)$$

Исключая с помощью (9) b из (8), получаем

$$p = 24\sqrt{3t} - 12t - 27. \quad (10)$$

Это уравнение и определяет кривую инверсии на $p-t$ -диаграмме. Как показано на фиг. 43, эта кривая имеет максимум при $t=3$, где $p=9$.

44. Коэффициент Джоуля—Томсона μ определяется (см. задачу 24) следующим образом:

$$\mu c_p = T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v, \quad (1)$$

где $v (= 1/\rho)$ — удельный объем, T — абсолютная температура. Обозначим через c'_p и μ' значения коэффициентов c_p и μ в эмпирической температурной шкале θ . Они имеют вид

$$c'_p = c_p \frac{dT}{d\theta}, \quad (2a)$$

$$\mu' = \left(\frac{\partial \theta}{\partial p} \right)_h = \mu \frac{dT}{d\theta}. \quad (2b)$$

Аналогично

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p \frac{dT}{d\theta}. \quad (3)$$

Если θ — температура, определяемая с помощью газового термометра, то $\theta = \text{const} \times v$, откуда $\partial v / \partial \theta = v / \theta$. Следовательно, соотношение (1) с учетом (3) будет иметь вид

$$\mu' c'_p = \frac{T}{\theta} \frac{d\theta}{dT} v - v,$$

или

$$\frac{d \ln \theta}{d \ln T} = 1 + \mu' c'_p \rho \equiv f(\theta), \quad (4)$$

откуда

$$\ln \frac{T_1}{T_0} = \int_{\theta_0}^{\theta_1} \frac{d\theta}{\theta f(\theta)}, \quad (5)$$

где функция $f(\theta)$ определяется соотношением (4) и может быть вычислена по измеренным значениям плотности ρ , удельной теплоемкости c'_p и коэффициента Джоуля — Томсона μ' . Если известно значение T_0 , соответствующее какой-либо стандартной точке θ_0 , то калибровку T_1 и θ_1 можно осуществить, проводя численное интегрирование соотношения (5).

45. Согласно соотношению (1) решения предыдущей задачи, имеем

$$T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = v + \mu c_p,$$

откуда следует, что

$$\frac{dT}{T} = \frac{dv}{v + \mu c_p} = \frac{dv}{v} \frac{1}{1 + \rho \mu c_p} = - \frac{d\rho}{\rho} \frac{1}{1 + \rho \mu c_p}.$$

Подставим сюда

$$\frac{d \ln \rho}{d\theta} = -\alpha (1 + \alpha \theta)^{-1} \quad (\alpha = 0,003669)$$

и проинтегрируем; в результате получим

$$\ln \frac{T}{T_0} = \int_0^t \frac{\alpha d\theta}{1 + \alpha \theta} \frac{1}{1 + \rho \mu c_p}.$$

Пусть $T = 100 + T_0$ ($t = 100$), тогда

$$\ln \left(1 + \frac{100}{T_0} \right) = \int_0^{100} \frac{\alpha d\theta}{1 + \alpha\theta} \frac{1}{1 + \rho\mu c_p}. \quad (1)$$

В первом приближении $(1 + \rho\mu c_p)^{-1} \approx 1$, тогда $T_0 \approx 1/\alpha$. В следующем приближении положим

$$(1 + \rho\mu c_p)^{-1} = 1 + f \quad (2)$$

и запишем (1) в виде

$$\ln \left(1 + \frac{100}{T_0} \right) = \ln(1 + 100\alpha) + \alpha \int_0^{100} \frac{f(\theta)}{1 + \alpha\theta} d\theta. \quad (3)$$

Далее можно записать T_0 в виде $T_0 = \alpha^{-1} + x$, тогда (3) примет вид

$$\ln \left[\frac{1 + x\alpha/(1 + 100\alpha)}{1 + x\alpha} \right] = \alpha \int_0^{100} \frac{f(\theta)}{1 + \alpha\theta} d\theta. \quad (4)$$

Так как x и $x\alpha/(1 + 100\alpha)$ малы по сравнению с α , левую часть соотношения (4) можно разложить в ряд и ограничиться лишь членом первого порядка по x . Тогда

$$x \left(\frac{1}{1 + 100\alpha} - 1 \right) = \int_0^{100} \frac{f(\theta)}{1 + \alpha\theta} d\theta \equiv \int_0^{100} g(\theta) d\theta. \quad (5)$$

Функцию $g(\theta) = f(\theta)/(1 + \alpha\theta)$ можно найти по численным данным, приведенным в таблице.

θ , град	$f(\theta)$	$g(\theta)$
0	-0,00329	-0,00329
25	-0,00258	-0,00235
50	-0,00198	-0,00167
75	-0,00153	-0,00120
100	-0,00121	-0,00088

Укажем необходимые соотношения между различными физическими единицами: $1 \text{ кал} = 4,18 \cdot 10^7 \text{ эрг}$, $1 \text{ кгГ/см}^2 = 0,98 \cdot 10^6 \text{ ед. СГС}$, откуда $\rho\mu c_p = \rho\mu' c_p' \cdot 4,18 \cdot 10^7 / 0,98 \cdot 10^6$ (где μ' и c_p' — значения в использованных в условии задачи единицах). Так как величина α задана лишь четырьмя значащими цифрами, для x необходимо только две цифры. Поэтому

в рассматриваемой задаче можно ограничиться приближенным интегрированием. При этом из (5) получаем

$$-0,269 x = -0,183,$$

или

$$x = 0,68,$$

откуда

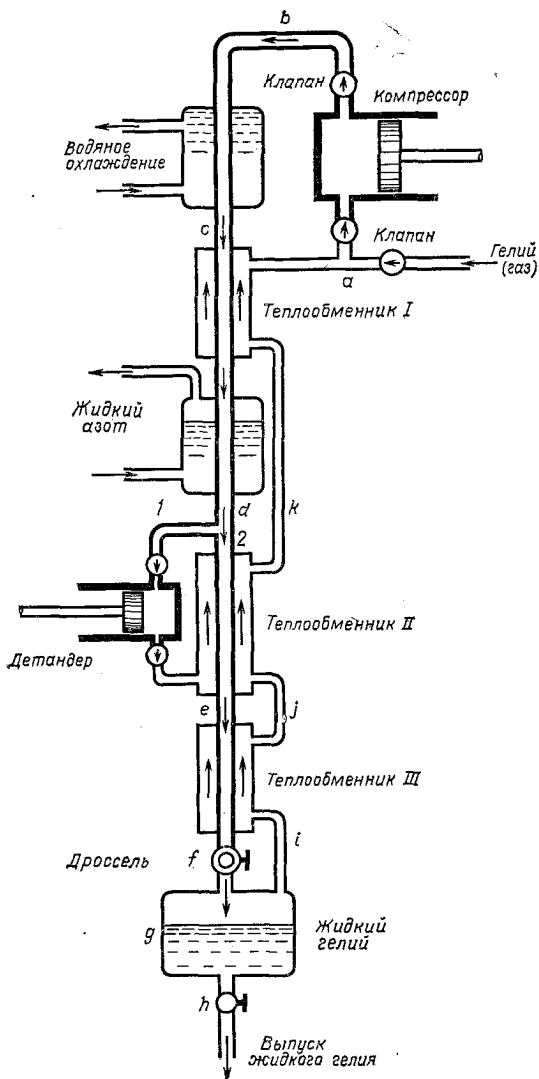
$$T_0 = (0,003669)^{-1} + 0,68 = 273,2.$$

ОТСТУПЛЕНИЕ 7

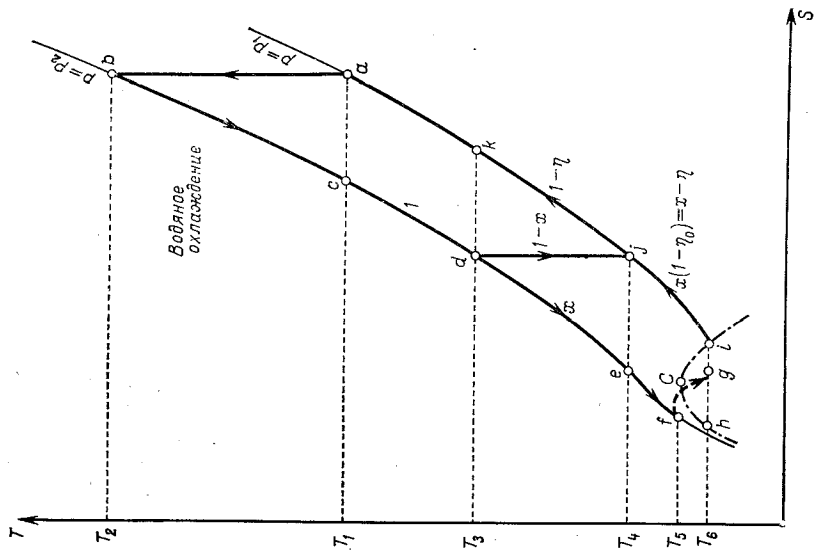
Ожижитель гелия Капицы. В 1908 г. Каммерлинг Оннесу удалось получить в жидком состоянии гелий, последний из так называемых «вечных» газов. Трудность ожижения гелия объясняется тем, что для него температура инверсии эффекта Джоуля — Томсона очень низка. Поэтому для того, чтобы иметь возможность использовать эффект Джоуля — Томсона, необходимо предварительно охладить гелий до температуры жидкого водорода. В методе Каммерлинг Оннеса эффект Джоуля — Томсона использовался поэтапно; сначала он применялся для охлаждения водорода, а затем гелия. В настоящее время наиболее распространен метод, в котором на первом этапе охлаждение производится не водородом, а путем адиабатического расширения. Метод адиабатического расширения впервые был использован Клодом и Хейлавдом при получении жидкого воздуха, а затем П. Л. Капица применил его для гелия. Примером ожижителя такого рода может служить машина Коллинза.

Чтобы представить себе основные процессы, происходящие при ожижении, рассмотрим фиг. 44—46, где схематически изображены ожижитель, его $S - T$ -диаграмма и энтропия гелия. Для простоты тепловую изоляцию системы будем считать идеальной, а падение давления вдоль трубок — пренебрежимо малым. В процессе $a \rightarrow b$ при температуре T_1 ($\sim 300^\circ \text{K}$) производится сжатие газообразного гелия от давления p_1 ($\sim 1 \text{ атм}$) до более высокого давления p_2 (например, 15 атм). Это сжатие происходит адиабатически, поэтому оно сопровождается увеличением температуры газа. Затем газ охлаждается ($b \rightarrow c$) водой до температуры T_1 . Далее газ охлаждается ($c \rightarrow d$) до температуры T_3 ($\sim 77^\circ \text{K}$) с помощью жидкого азота, протекающего через теплообменник I.

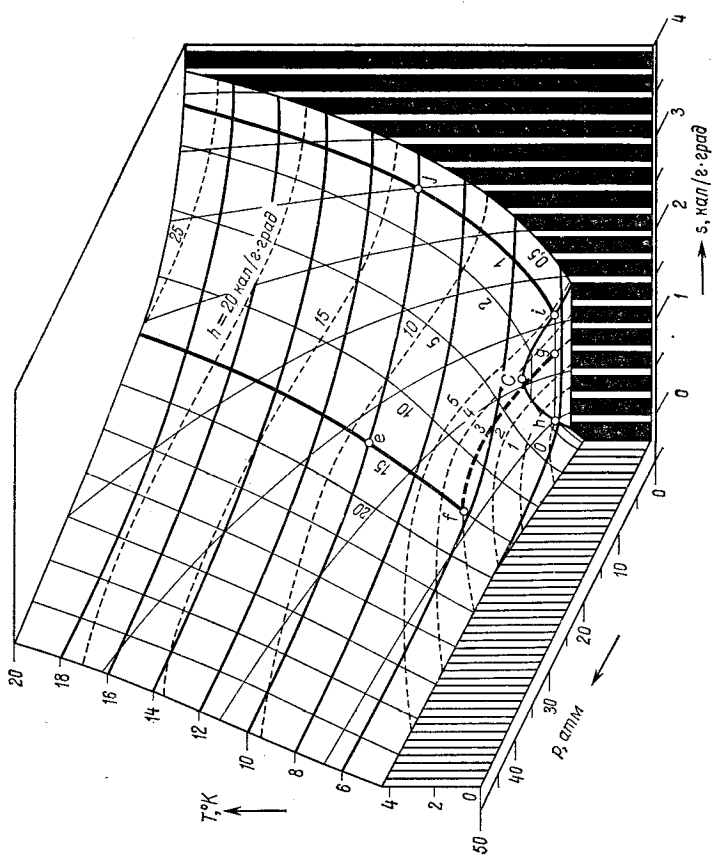
Затем поток газа разделяется на два потока 1 и 2, первый из них попадает в детандер, где газ расширяется при адиабатических условиях. При этом (энтропия постоянна, $\Delta S = 0$) газ охлаждается от T_3 до T_4 ($d \rightarrow j$) и проходит через теплообменник II, охлаждая другой поток (2) газообразного гелия. После этого он возвращается в компрессор ($j \rightarrow a$). Поток 2 при прохождении теплообменника II охлаждается до температуры T_4 ($d \rightarrow e$). Затем этот поток через клапан Джоуля — Томсона поступает в контейнер для жидкого гелия. Температура газа, проходящего через клапан, должна быть меньше температуры инверсии эффекта Джоуля — Томсона, чтобы могло происходить охлаждение газа за счет этого эффекта. При этом часть газа сжижается (h). Остальной газ возвращается в теплообменник III ($i \rightarrow j$). Последний служит для охлаждения потока поступающего газа ($e \rightarrow f$) до температуры T_5 , при которой работает клапан Джоуля — Томсона. Далее этот газ соединяется в точке j с потоком 1 и возвращается в компрессор ($j \rightarrow a$).



Ф и г. 44. Принципиальная [схема] ожигителя Капицы для гелия.



Ф и г. 45. $S - T$ -диаграмма охладителя.



Ф и г. 46. Энтропия гелия.

Значение к. п. д. всего процесса ожижения можно вычислить следующим образом. Процесс Джоуля — Томсона ($f \rightarrow g$) характеризуется равенством

$$H_f = H_g \quad (\Delta H = 0),$$

где H — энтальпия на 1 моль газообразного гелия, а индексы соответствуют точкам диаграммы. С другой стороны,

$$H_g = \eta_0 H_h + (1 - \eta_0) H_i,$$

где η_0 — относительное количество газа, ожиженного в точке g , а индексами h и i помечены значения энтальпии соответственно в жидком и газообразном состояниях. При охлаждении газа на участке $e \rightarrow f$ потоку газа, идущему из контейнера для жидкости ($i \rightarrow j$), передается тепло $H_e - H_f$. Следовательно,

$$H_e - H_f = (1 - \eta_0) (H_j - H_i).$$

Исключая из этих уравнений H_f и H_g , получаем

$$\eta = x\eta_0 = x \frac{H_j - H_e}{H_j - H_h},$$

где x — доля газа в потоке 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Échelle Internationale Pratique de Température de 1948, Edition amendée de 1960, Paris, 1960.
2. Carathéodory C., Math. Ann., 61, 355 (1909).
3. Born M., Phys. Zs., 22, 218, 249, 282 (1921).
4. Wilson A. H., Thermodynamics and Statistical Mechanics, Cambridge, 1957.