ствляется адиабатически, то U_m совпадает с внутренней энергией U.

9. Исходя из третьего закона термодинамики, показать, что теплоемкость стремится к нулю при стремлении температуры к абсолютному нулю.

РЕШЕНИЕ

Теплоемкость для некоторого заданного процесса можно записать в виде $C_x = T\,(\partial S/\partial T)_x$. Здесь $(\partial S/\partial T)_x$ представляет собой частную производную по абсолютной температуре, взятую при постоянном значении величины x. В соответствии с третьим законом имеем при $T \to 0$.

$$\lim_{T\to 0} S = \lim_{T\to 0}\frac{TS}{T} = \lim_{T\to 0}\frac{[\partial (TS)/\partial T]_x}{(\partial T/\partial T)_x} = \lim_{T\to 0}\left[S + T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x\right] =$$
$$= \lim_{T\to 0} S + \lim_{T\to 0} C_x$$

и $\lim\limits_{T\to 0} S = 0$. Таким образом, $\lim\limits_{T\to 0} C_x = 0$.

ЗАДАЧИ

[A]

1. Доказать следующие свойства свободной энергии Гельмгольца:

а) Система A находится в тепловом контакте с тепловым резервуаром R, имеющим температуру $T^{(e)}$, равную однородной температуре T внутри системы. Изменение свободной энергии Гельмгольца F системы A равно изменению суммы внутренней энергии системы A и теплового резервуара R при условии, что тепловой резервуар R отдает тепло только системе A и над резервуаром не производится никакой внешней работы.

б) При изотермическом процессе работа, производимая над системой, равна увеличению ее свободной энергии.

2. Внутренняя энергия U и энтальпия H системы определяются давлением p и объемом V. Доказать, что в этом случае справедливы следующие соотношения:

$$\text{а)}\quad dU = C_V\frac{\varkappa}{\alpha}\,dp + \left(\frac{C_p}{\alpha} - pV\right)\frac{dV}{V},$$

$$\text{б)}\quad dH = \left(C_V\frac{\varkappa}{\alpha} + V\right)dp + \frac{C_p}{\alpha}\frac{dV}{V}.$$

Здесь C_p и C_V соответственно темплоемкости при постоянном давлении и при постоянном объеме, $\varkappa$ — изотермическая сжимаемость, а α — коэффициент теплового расширения.

3. В случае адиабатического квазистатического сжатия выразить $\chi_S = (\partial T/\partial p)_S$ (адиабатический температурный коэффициент) через коэффициент теплового расширения при постоянном давлении α и теплоемкость при постоянном давлении C_p. В случае квазистатического расширения системы при постоянном давлении выразить через χ_S возрастание энтропии.

4. Найти формулу для вычисления термодинамического потенциала Гиббса G, энтальпии H и энтропии S по экспериментальным значениям коэффициентов $A(T)$, $B(T)$, $C(T)$, . . . разложения уравнения состояния

$$pV = A(T) + B(T)\,p + C(T)\,p^2 + \ldots .$$

5. Используя свободную энергию F и термодинамический потенциал G, доказать справедливость следующих соотношений:

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

6. Показать, что

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

7. Показать, что в случае газа, давление которого при постоянном объеме изменяется пропорционально абсолютной температуре, энтропия S возрастает с увеличением объема V.

8. Доказать неравенства:

$$\text{а)}\quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H < 0.$$

$$\text{б)}\quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U > 0.$$

Здесь U, H, S, P и V — соответственно внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, давление и объем.

9. Показать, что следующие процессы являются необратимыми: а) свободное адиабатическое расширение газа от объема V до $V + dV$ $(dV > 0)$ и б) процесс Джоуля — Томсона, т. е. адиабатическое расширение газа из состояния с давлением p до $p + dp$ $(dp < 0)$.

10. Коэффициент объемного расширения при постоянном давлении для газов положителен. Показать, что в случае квазистатического адиабатического расширения всегда происходит понижение температуры, которое имеет бóльшую абсолютную величину, чем при соответствующем уменьшении давления в адиабатическом процессе Джоуля — Томсона.

11. а) Показать, что отношение адиабатической сжимаемости к изотермической равно отношению теплоемкости при постоянном объеме к теплоемкости при постоянном давлении (использовать преобразование переменных с помощью якобиана).

б) Доказать неравенство (3.37б) и использовать его для сравнения величин сжимаемостей при постоянной энтропии и при постоянной температуре.

в) Дать физическую интерпретацию этого сравнения на основе принципа Ле-Шателье — Брауна.

12. Теплоемкость при постоянном давлении (для n молей) идеального газа обычно записывается в виде

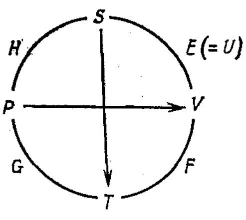
$$C_p = nC_p^0 + nC_{\text{кол}}(T).$$

Здесь C_p^0 — удельная теплоемкость при постоянном давлении, обусловленная поступательным и вращательным движением молекул ($C_p^0 = {}^5/_2R$ для газа одноатомных молекул, $C_p^0 = {}^7/_2R$ для газа двухатомных молекул, $C_p^0 = 4R$ для газа из многоатомных молекул), а $C_{\text{кол}}(T)$ — удельная молярная теплоемкость, обусловленная молекулярными колебаниями $[\lim\limits_{T\to 0} C_{\text{кол}}(T) = 0]$.

Вывести формулы для термодинамического потенциала и энтропии.

ОТСТУПЛЕНИЕ 9

Мнемонические термодинамические диаграммы. Уравнение Гиббса (3.1) является следствием применения первого и второго законов термодинамики к инфинитезимальному квазистатическому процессу, а уравнения (3.2) — (3.4) получаются далее путем повторного применения преобразования Лежандра (3.11). Если вы овладели двумя основными законами и запомнили определения термодинамических потенциалов, то для вас не представляет труда написать уравнения (3.1) — (3.4) с помощью приема, описанного выше. Однако еще лучше запомнить и следующий метод, так сказать, про черный день.



Фиг. 55.

Мнемонический способ написания уравнений (3.1) — (3.4) основан на использовании диаграммы, придуманной, кажется, Максом Борном еще около 1929 г. Прежде всего надо нарисовать две стрелки, перпендикулярные одна другой: одну сверху вниз от S к T, а другую слева направо от p к V, как показано на фиг. 55. Рисуя стрелки, вы должны сказать себе, что солнце (Sun) посылает лучи вниз на деревья (Trees), а ручей течет с вершины (peak) в долину (Valley). Далее вы дополняете диаграмму названиями четвертей круга $E\,(=U)$, F, G и H в алфавитном порядке по часовой стрелке. Теперь вы можете использовать диаграмму следующим образом. Напишем, например, уравнение (3.4). Естественными переменными для термодинамического потенциала G являются p и T, стоящие на краях квадранта G. В выражении для dG вы пишете $-S$ и $+V$ в качестве коэффициентов при dT и dp соответственно. Знак минус у S связан с тем обстоятельством, что для того, чтобы от T дойти до S, нужно следовать в обратном направлении по отношению к стрелке ST.

В описанной выше диаграмме член $\sum \mu_i dN_i$ опущен по той причине, что диаграмма двумерна, а этот член одинаков для всех уравнений (3.1) — (3.4). В случае необходимости можно нарисовать более общую диаграмму, включив $\sum \mu_i dN_i$ и члены, связанные с другими видами работы. Некоторые примеры можно найти в учебнике Колена [1], где показано также, как применять диаграммы для написания соотношений взаимности Максвелла.

13. Получить термодинамический потенциал Гиббса для смеси идеальных газов, состоящей из n_1 молей одного и n_2 молей другого компонента.

14. Путем измерения натяжения X резиновой ленты, растянутой до фиксированной длины l, найдено, что $X = AT$, где A (>0) — постоянная, зависящая только от длины l, а T — абсолютная температура. Показать, что внутренняя энергия U такой резиновой ленты является функцией только температуры, а энтропия ее S уменьшается с увеличением длины.

15. Показать, что при адиабатическом растяжении описанной в предыдущей задаче резиновой ленты температура повышается. Показать также, что лента будет сжиматься, если повышать температуру, оставляя натяжение постоянным.

16. Из рассмотрения свободной энергии вывести уравнение Гиббса — Дюгема (3.12).

17. Показать, что в соответствии с третьим законом термодинамики коэффициент теплового расширения $(1/V)\,(\partial V/\partial T)_p$ и коэффициент $(\partial p/\partial T)_V$ стремятся к нулю при $T \to 0$.

18. Пусть X и x обозначают соответственно натяжение проволоки и ее длину. Показать, что

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{S,\,p} > 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{T,\,p} > 0.$$

19. Показать, что

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,\,p} > 0.$$

20. Парамагнитное тело имеет изотермическую магнитную восприимчивость χ_T. Найти свободную энергию F как функцию намагниченности M и температуры T и получить из нее внутреннюю энергию U и энтропию S.

[Б]

21. Система состоит из N частиц одного сорта; U, T, V и μ обозначают соответственно внутреннюю энергию, абсолютную температуру, объем и химический потенциал на одну частицу. Доказать следующие соотношения:

а) $\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} - \mu = -T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}$;

б) $\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu/T} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V}\frac{1}{T}$;

в) $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\mu/T} - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)^2_{T,V}\frac{1}{T} \geqslant 0.$

22. Вывести формулу для вычисления теплоемкости при постоянном объеме C_V как функции абсолютной температуры T, объема V и химического потенциала μ.

23. Сравнить теплоемкость системы при постоянном объеме и постоянном числе частиц $C_{V,N}$ с теплоемкостью той же системы $C_{V,\mu}$ при постоянном объеме и постоянном химическом потенциале. Объяснить физический смысл полученного результата на основе принципа Ле-Шателье — Брауна.

24. Показать, что для парамагнетика имеет место следующее соотношение между изотермической и адиабатической восприимчивостями:

$$\chi_S = \chi_T \frac{C_M}{C_H};$$

здесь C_M — теплоемкость при постоянной намагниченности, а C_H — теплоемкость при постоянном магнитном поле H. Изменение объема парамагнитного вещества предполагается пренебрежимо малым. При условии, что зависимость намагниченности M от T и H задана, получить также формулу для вычисления $C_M - C_H$. (Использовать преобразование переменных с помощью якобиана.)

25. Рассмотреть парамагнетик, восприимчивость которого подчиняется закону Кюри: $\chi_T = C/T$, а теплоемкость при нулевой намагниченности имеет вид: $C_0 = b/T^2$. Получить теплоемкость при постоянном магнитном поле C_H, теплоемкость при постоянной намагниченности C_M и адиабатическую магнитную восприимчивость $\chi_S(H_0) = (\partial M/\partial H)_S$ $(H = H_0)$ при бесконечно малом изменении магнитного поля вблизи заданного значения H_0.

26. Показать, что изотермическая восприимчивость χ_T удовлетворяет условию $\partial\chi_T/\partial T \to 0$ при $T \to 0$.

27. Показать, что с помощью адиабатического размагничивания нельзя достичь абсолютного нуля температуры.

28. Задачу, рассмотренную в примере 8, можно решить также, используя свободную энергию $F^*(T, X) = F(T, x) - Xx$. С помощью рассуждений, аналогичных проведенным в примере 1, выяснить физический смысл этой свободной энергии и, в частности, $dF^*(T, X)$.

29. Свободную энергию парамагнетика с изотермической магнитной восприимчивостью χ_T, помещенного в магнитное поле H, часто записывают в виде

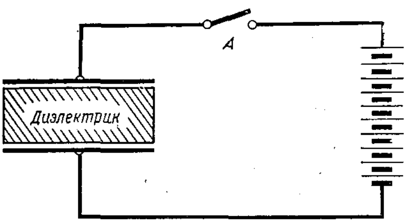
$$F^*(T, H) = F^*(T, 0) - \frac{1}{2} V\chi_T H^2.$$

Аналогично в качестве свободной энергии диэлектрика с диэлектрической проницаемостью ε в электрическом поле E можно использовать функцию

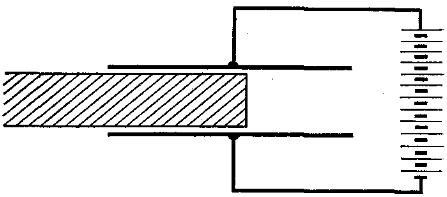
$$F^*(T, E) = F^*(T, 0) - \frac{V}{8\pi}(\varepsilon - 1) E^2,$$

где V — объем. Следуя предыдущей задаче, провести сравнение этих свободных энергий со свободными энергиями $F(T, M)$ и $F(T, P)$, где M — намагниченность, а P — поляризация. Получить также выражение для энтропии в обоих случаях.

30. Диэлектрик с зависящей от температуры диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(T)$ помещен между пластинами плоского конденсатора, соединенного с батареей, являющейся источником



Фиг. 56.



Фиг. 57.

постоянной э. д. с. (фиг. 56). Исследовать теплоемкость в случае замкнутой цепи и ее поведение при размыкании. Объем диэлектрика предполагается неизменным.

31. Определить количество тепла, выделяющееся в конденсаторе, описанном в задаче 30, при квазистатическом возрастании разности потенциалов от 0 до Φ.

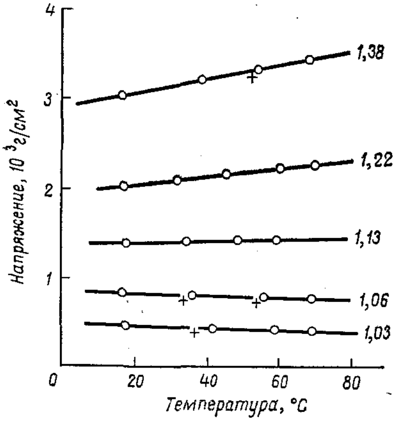
32. Объяснить, почему диэлектрик втягивается в конденсатор, если ввести его между пластинами конденсатора, как показано на фиг. 57.

[B]

33. Химический потенциал однокомпонентного идеального газа имеет вид $\mu = \varphi(T) + kT \ln [p/p_0(T)]$. Получить выражение для (большого) термодинамического потенциала $J(T, V, \mu)$ и доказать справедливость соотношения (3.5).

34. На фиг. 58 приведены экспериментальные данные для температурной зависимости напряжения в случае определенным образом вулканизированной резиновой ленты, длина которой поддерживается постоянной. Пусть l_0 — естественная нормальная длина ленты при температуре T_0, а l — ее действительная длина. Полное натяжение (равное напряжению, умноженному на поперечное сечение) связано с l соотношением

$$X = AT\left\{\frac{l}{l_0} - [1+\alpha(T-T_0)]\left(\frac{l_0}{l}\right)^2\right\}.$$



Фиг. 58.

Здесь α — коэффициент теплового расширения, равный примерно $7 \cdot 10^{-4}$ *град*$^{-1}$. Вычислить изменение температуры ΔT в случае, когда резиновая лента, находящаяся при температуре T_0, быстро адиабатически растягивается от ее естественной длины l_0, до длины, в L раз большей. (Этот эффект называется эффектом Джоуля.) Представить графически зависимость ΔT от L.

РЕШЕНИЯ

1. Доказательство аналогично приведенному в примере 1. В данном случае мы должны лишь рассмотреть квазистатический процесс, так как температура по определению однородна. Рассмотрим уравнения для инфинитезимального процесса.

а) Температура $T^{(e)}$ теплового резервуара не меняется, когда он отдает системе A конечное количество тепла. Так как над тепловым резервуаром не совершается никакой работы, можно считать, что изменение его состояния связано только с отдаваемым им количеством тепла $d'Q$. Изменение внутренней энергии $U^{(e)}$ и энтропии $S^{(e)}$ резервуара определяется первым и вторым законами термодинамики

$$dU^{(e)} = -d'Q \quad \text{и} \quad dS^{(e)} = -\frac{d'Q}{T^{(e)}}. \qquad (1)$$