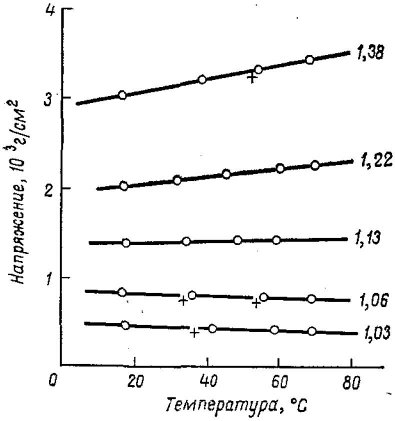
[B]

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



Фиг. 58.

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

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

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

Если внутреннюю энергию и энтропию системы A обозначить через U и S, то внутренняя энергия и энтропия составной системы будут $U^* = U + U^{(e)}$ и $S^* = S + S^{(e)}$. Эти величины являются функциями состояния составной системы. Так как составной системе не сообщается тепла, то в соответствии со вторым законом имеем

$$dS^* = 0, \text{ или } dS^{(e)} = -dS. \tag{2}$$

Учитывая (1), можем написать

$$dU^{(e)} = T^{(e)}\, dS^{(e)} = -T^{(e)}\, dS.$$

Таким образом, изменение энергии составной системы

$$dU^* = dU + dU^{(e)}$$

может быть записано в виде

$$dU^* = dU - T^{(e)}\, dS = dU - T\, dS, \tag{3}$$

так как $T^{(e)} = T$. Последнее выражение записано в переменных, определяющих состояние системы A, и представляет собой в действительности dF.

б) Применим к составной системе первый закон термодинамики. Так как работа $d'A$, совершенная над заданной системой, представляет собой единственную работу, произведенную окружением над составной системой, то $dU^* = d'A$. Учитывая (3), получаем

$$dF = d'A.$$

Это соотношение и определяет смысл термина «свободная энергия».

2. Если рассматривать S как функцию переменных p и V, то уравнения (3.1) и (3.2) переходят в

$$dU = T\, dS - p\, dV = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p - p\right] dV, \tag{1}$$

$$dH = T\, dS + V\, dp = \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V + V\right] dp + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV. \tag{2}$$

Если же считать S функцией T и V, т. е. рассматривать $S(T, V) = S(T(p, V), V)$ (T есть функция p и V в силу уравнения состояния), то

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

Аналогично, считая $S(T, p) = S(T(p, V), p)$, имеем

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

Применяя (1.23) к соотношению (3), находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -\frac{(\partial V/\partial p)_T}{(\partial V/\partial T)_p} = \frac{\varkappa}{\alpha},$$

или

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V=\frac{C_V\varkappa}{T\alpha}. \tag{5}$$

Искомые соотношения получаются при подстановке (4) и (5) в (1) и (2).

Замечание. Преобразование переменных в соотношениях (3)—(5) можно произвести следующим образом:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V=\frac{\partial(S, V)}{\partial(p, V)}=\frac{[\partial(S, V)/\partial(T, V)]\,[\partial(T, V)/\partial(p, T)]}{\partial(p, V)/\partial(p, T)}=$$

$$=\frac{(\partial S/\partial T)_V\,[-(\partial V/\partial p)_T]}{(\partial V/\partial T)_p}=\frac{C_V\varkappa}{\alpha T},$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p=\frac{\partial(S, p)}{\partial(V, p)}=\frac{\partial(S, p)/\partial(T, p)}{\partial(V, p)/\partial(T, p)}=\frac{(\partial S/\partial T)_p}{(\partial V/\partial T)_p}.$$

Следует обратить внимание на запись частных производных в виде якобианов путем добавления дополнительных переменных.

3. Так как $\alpha=(1/V)(\partial V/\partial T)_p$, а $C_p=T(\partial S/\partial T)_p$, то, пользуясь методом якобианов, получаем

$$\chi_S=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=\frac{\partial(S, T)}{\partial(S, p)}=\frac{\partial(S, T)/\partial(p, T)}{\partial(S, p)/\partial(p, T)}=$$

$$=-\frac{(\partial S/\partial p)_T}{(\partial S/\partial T)_p}=\frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial S/\partial T)_p}=\frac{TV\alpha}{C_p}.$$

Здесь мы применили соотношение Максвелла (3.21а), являющееся следствием уравнения (3.4). Зависимость энтропии от объема при постоянном давлении определяется величиной $(\partial S/\partial V)_p$. Используя соотношение (4) из предыдущей задачи, находим $(\partial S/\partial V)_p=1/\chi_S$. Это можно получить также с помощью соотношения Максвелла (3.21а) и первого равенства в (4) следующим образом:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p=-\frac{(\partial p/\partial T)_S}{(\partial p/\partial S)_T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S=\frac{1}{\chi_S}.$$

4. Подставим уравнение состояния в соотношение $V=(\partial G/\partial p)_T$:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T=\frac{A}{p}+B+Cp+\ldots$$

и проинтегрируем полученное выражение

$$G(T, p)=G(T, p_0)+A\ln\frac{p}{p_0}+B(p-p_0)+\frac{1}{2}C(p^2-p_0^2)+\ldots. \tag{1}$$

Отсюда

$$S=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p=S(T, p_0)-A'\ln\frac{p}{p_0}-B'(p-p_0)-$$

$$-\frac{1}{2}C'(p^2-p_0^2)+\ldots \tag{2}$$

и

$$H = G + TS = H(T,\ p_0) + (A - TA')\ln\frac{p}{p_0} +$$
$$+ (B - TB')(p - p_0) + \frac{1}{2}(C - TC')(p^2 - p_0^2) + \ldots . \qquad (3)$$

Здесь $A' = dA/dT$ и т. д. Для определения величин $G(T,\ p_0)$, $S(T,\ p_0)$, $H(T,\ p_0)$ должна быть известна теплоемкость. Из приведенных выражений легко получить U и F как функции p и T.

5. Из уравнения (3.3) имеем $F = U - TS$, $S = -(\partial F/\partial T)_V$, так что

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V.$$

Дифференцируя найденное соотношение по V и подставляя $(\partial F/\partial V) = -p$, получаем $(\partial U/\partial V)_T = -p + T(\partial p/\partial T)_V$. Аналогично $G = H - TS$ и $S = -(\partial G/\partial T)_p$, и, следовательно,

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p.$$

Из соотношения $(\partial G/\partial p)_T = V$ получаем $(\partial H/\partial p)_T = V - T(\partial V/\partial T)_p$.

Замечание. Эта задача уже рассматривалась в примерах 2 и 4 и в гл. 2, задача 15, однако с помощью свободной энергии она решается проще.

6. Задача аналогична примеру 2. Первая часть уже решена (см. задачу 5). Второе равенство можно доказать, подставляя соотношение Максвелла $(\partial V/\partial T)_p = -(\partial S/\partial p)_T$ [которое получается при рассмотрении полного дифференциала (3.4)] в соотношение

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

7. Уравнение состояния рассматриваемого газа имеет вид $p = f(V)T$. В соответствии с (3.21а)

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

Так как $p > 0$ и $T > 0$, то здесь в правой части стоит положительная величина.

8. а) При $dH = 0$ получаем из уравнения (3.2) $T\,dS + V\,dp = 0$. Таким образом,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H = -\frac{V}{T} < 0.$$

б) Из уравнения (3.1) имеем $T\,dS - p\,dV = 0$ при $dU = 0$, так что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} > 0.$$

Замечание. Как было показано в гл. 2, пример 2, если уравнение состояния имеет вид $p = f(V)\,T$, то внутренняя энергия не зависит от объема. Мы можем написать поэтому $(\partial S/\partial V)_U = (\partial S/\partial V)_T$, так что задача 7 является частным случаем настоящей задачи.

9. В первом случае мы имеем процесс, при котором постоянна внутренняя энергия U; во втором случае постоянной остается энтальпия. Но в предыдущей задаче было показано, что $(\partial S/\partial V)_U > 0$ и $(\partial S/\partial p)_H < 0$, так что энтропия возрастает в обоих случаях. Это значит, что оба процесса необратимы.

10. При уменьшении внешнего давления происходит квазистатическое адиабатическое расширение газа. Так как давление газа равно внешнему давлению, изменение температуры можно определить, вычисляя $(\partial T/\partial p)_S$, где T — абсолютная температура и S — энтропия газа. Эту величину мы назвали адиабатическим температурным коэффициентом. В задаче 3 было получено ее выражение через коэффициент теплового расширения α и теплоемкость при постоянном давлении C_p. Оно имеет вид $(\partial T/\partial p)_S = TV\alpha/C_p$. Так как величины T, V и C_p положительны, то при $\alpha > 0$ имеем и $(\partial T/\partial p)_S > 0$, т. е. температура понижается при уменьшении давления.

Как было показано в гл. 2, задача 24, понижение температуры в процессе Джоуля — Томсона описывается выражением

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

Эта величина не всегда положительна, она может принимать и отрицательные значения (см. гл. 2, задача 44). Температура падает до тех пор, пока $T\alpha - 1 > 0$. В случае адиабатического квазистатического расширения в этом неравенстве отсутствует член -1. Рассмотрим достаточно малое падение давления, $-\Delta p > 0$. Разница между понижением температуры $-(\Delta T)_S > 0$ при адиабатическом процессе и $-(\Delta T)_H > 0$ при процессе Джоуля — Томсона равна

$$[-(\Delta T)_S] - [-(\Delta T)_H] = \left[\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H\right](-\Delta p) = \frac{V}{C_p}(-\Delta p) > 0.$$

Замечание. Как видно из приведенного решения, для охлаждения (например, ожижения) газа выгоднее применять квазистатическое адиабатическое расширение, чем процесс Джоуля — Томсона, по двум причинам: во-первых, так можно охлаждать любой газ; во-вторых, в первом случае падение температуры больше [1]).

11.

а) $$\frac{\varkappa_S}{\varkappa_T}=\frac{(1/V)(\partial V/\partial p)_S}{(1/V)(\partial V/\partial p)_T}=\frac{\partial(V,S)/\partial(p,S)}{\partial(V,T)/\partial(p,T)}=$$
$$=\frac{\partial(V,S)/\partial(V,T)}{\partial(p,S)/\partial(p,T)}=\frac{(\partial S/\partial T)_V}{(\partial S/\partial T)_p}=\frac{C_V}{C_p}. \quad (1)$$

б) $$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i}\right)_{Y_k}=\frac{\partial(Y_i,Y_k)}{\partial(y_i,Y_k)}=\frac{\partial(Y_i,Y_k)/\partial(y_i,y_k)}{\partial(y_i,Y_k)/\partial(y_i,y_k)}=$$
$$=\frac{(\partial Y_i/\partial y_i)_{y_k}(\partial Y_k/\partial y_k)_{y_i}-(\partial Y_i/\partial y_k)_{y_i}(\partial Y_k/\partial y_i)_{y_k}}{(\partial Y_k/\partial y_k)_{y_i}}. \quad (2)$$

Так как $dU=y_i\,dY_i+y_k\,dY_k+\ldots$, то, полагая $\Phi=U-y_iY_i-y_kY_k$, получаем
$$d\Phi=-Y_i\,dy_i-Y_k\,dy_k+\ldots,\quad\text{или}\quad\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_k}\right)_{y_i}=\left(\frac{\partial Y_k}{\partial y_i}\right)_{y_k}. \quad (3)$$

Подставляя (3) в (2), имеем
$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i}\right)_{Y_k}=\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i}\right)_{y_k}-\frac{(\partial Y_i/\partial y_k)^2_{y_i}}{(\partial Y_k/\partial y_k)_{y_i}},\quad\text{или}\quad\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i}\right)_{Y_k}<\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i}\right)_{y_k}. \quad (4)$$

В частности, если $Y_i=V$, $y_i=-p$, $Y_k=S$, $y_k=T$, находим из (4)
$$\varkappa_S=\varkappa_T-\frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2\frac{1}{C_p}. \quad (5)$$

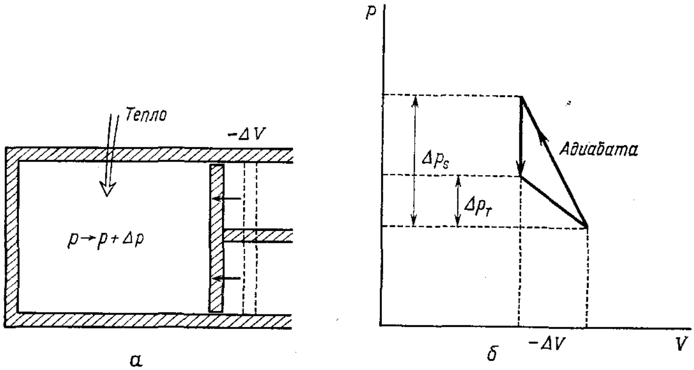
[Соотношение (5) можно также получить из соотношения (1) в настоящем решении и формулы (6) примера 3.] Таким образом,
$$\varkappa_S<\varkappa_T. \quad (6)$$

в) Рассмотрим некоторое количество вещества, заключенное в цилиндр с поршнем. При движении поршня объем V меняется на величину $\Delta V<0$. В соответствии с (6) изменение давления имеет бóльшую величину в том случае, когда тепло не может передаваться внутрь цилиндра, чем в случае, когда тепловой обмен допускается:
$$(\Delta p)_S>(\Delta p)_T.$$

Пусть сначала происходит адиабатическое сжатие вещества, а затем становится возможным тепловой обмен (фиг. 59, *а*). Изменение давления при этом уменьшится от значения $(\Delta p)_S$ до $(\Delta p)_T$ (фиг. 59, *б*). Это означает, что косвенным следствием теплового

[1]) Обратимое адиабатическое расширение газа применяется в турбодетандере Капицы для ожижения воздуха.— *Прим. ред.*

потока, вызванного сжатием A, является уменьшение непосредственного действия A (т. е. уменьшение возрастания давления) в соответствии с принципом Ле-Шателье — Брауна.



Ф и г. 59.

12. Вычисления проводятся так же, как в примере 7. Интегрируя теплоемкость $C_p(T)$ и добавляя $g_1(p, n)$ в качестве постоянной интегрирования, получаем

$$S = \int^{T} C_p(T')\frac{dT'}{T'} + g_1(p, n) =$$
$$= nC_p^0 \ln T + n\int_0^T C_{\text{кол}}(T')\frac{dT'}{T'} + g_1(p, n). \qquad (1)$$

Так как $(\partial G/\partial T)_p = -S$, то, проведя еще одно интегрирование, найдем

$$G(p, T, n) = -nC_p^0(T\ln T - T) -$$
$$-n\int_0^T dT' \int_0^{T'} C_{\text{кол}}(T'')\frac{dT''}{T''} - Tg_1(p, n) + g_2(p, n). \qquad (2)$$

Учитывая, что $(\partial G/\partial p)_T = V$, имеем

$$-T\frac{\partial g_1}{\partial p} + \frac{\partial g_2}{\partial p} = V = \frac{nRT}{p},$$

или

$$\frac{\partial g_1}{\partial p} = -\frac{nR}{p} \quad \text{и} \quad \frac{\partial g_2}{\partial p} = 0,$$

так что

$$g_1(p, n) = -nR\ln p + \varphi_1(n), \qquad g_2 = \varphi_2(n). \qquad (3)$$

Здесь через φ_1 и φ_2 обозначены постоянные интегрирования. Подставляя (3) в (2) и учитывая, что G/n не зависит от n, получаем

$$\varphi_1(n) = n\alpha \quad (\alpha = \text{const}) \text{ и } \varphi_2(n) = nU_0 \; (U_0 = \text{const}). \tag{4}$$

Таким образом, полагая $\alpha - C_p^0 = iR$ $(= \text{const})$, имеем из (2) — (4)

$$G(p, T, n) = n\Big(U_0 - C_p^0 T \ln T + RT \ln p - \\ - \int_0^T dT' \int_0^{T'} C_{\text{кол}}(T'') \frac{dT''}{T''} - iRT\Big) \tag{5}$$

(величина i называется химической постоянной). Используя соотношение (1) [или дифференцируя соотношение (5)], получаем выражение для энтропии

$$S = n\left[C_p^0 \ln T - R \ln p + \int_0^T C_{\text{кол}}(T') \frac{dT'}{T'} + iR + C_p^0\right]. \tag{6}$$

Замечание. В соответствии с выражением (5) термодинамический потенциал на 1 *моль* (химический потенциал) можно записать в виде

$$\overline{G}(T, p) = \overline{G}(T, p_0) + RT \ln \frac{p}{p_0}. \tag{7}$$

Здесь $\overline{G}(T, p_0)$ — значение $\overline{G}$ для некоторого начального давления p_0.

13. Свободная энергия смеси идеальных газов в соответствии с гл. 2, пример 5, записывается в виде

$$F(T, V, n_1, n_2) = F_1(T, V_1, n_1) + F_2(T, V_2, n_2) - T\Delta S. \tag{1}$$

Здесь V — полный объем смеси газов, а $V_1 = Vn_1/(n_1 + n_2)$ и $V_2 = Vn_2/(n_1 + n_2)$ — объемы, занимаемые соответственно газами 1 и 2 до смешения. Энтропия смешения ΔS дается выражением

$$\Delta S = -R\left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2}\right). \tag{2}$$

В соответствии с соотношением (9) примера 7, $F_1(T, V_1, n_1)$ и $F_2(T, V_2, n_2)$ имеют вид

$$F_1(T, V_1, n_1) = n_1\Phi_1(T) - n_1 RT \ln \frac{V_1}{n_1},$$

$$F_2(T, V_2, n_2) = n_2\Phi_2(T) - n_2 RT \ln \frac{V_2}{n_2}.$$

Таким образом,

$$F_1(T,\ V_1,\ n_1)+n_1RT\ln\frac{n_1}{n_1+n_2}=n_1\Phi_1(T)-n_1RT\ln\frac{V}{n_1}=F_1(T,\ V,\ n_1),$$

$$F_2(T,\ V_2,\ n_2)+n_2RT\ln\frac{n_2}{n_1+n_2}=F_2(T,\ V,\ n_2).$$

Следовательно, соотношение (1) переходит в

$$F(T,\ V,\ n_1,\ n_2)=F_1(T,\ V,\ n_1)+F_2(T,\ V,\ n_2). \tag{3}$$

Из (3.13) имеем

$$G(T,\ p,\ n_1,\ n_2)=n_1\frac{\partial F}{\partial n_1}+n_2\frac{\partial F}{\partial n_2}=n_1\overline{G}_1(T,\ p_1)+n_2\overline{G}_2(T,\ p_2). \tag{4}$$

Здесь

$$p_1=\frac{n_1RT}{V}=\frac{pn_1}{n_1+n_2},\quad p_2=\frac{n_2RT}{V}=\frac{pn_2}{n_1+n_2}\left[p=\frac{(n_1+n_2)RT}{V}\right]$$

— парциальные давления, а $\overline{G}_1(T,\ p_1)$ и $\overline{G}_2(T,\ p_2)$ — термодинамические потенциалы на 1 *моль* для веществ 1 и 2 при давлениях p_1 и p_2. Эти величины соответствуют химическим потенциалам веществ в смеси.

Замечание. Учитывая замечание к предыдущей задаче, можно переписать соотношение (4) в виде

$$G=n_1\overline{G}_1(T,\ p_0)+n_2\overline{G}_2(T,\ p_0)+RT\left(n_1\ln\frac{p_1}{p_0}+n_2\ln\frac{p_2}{p_0}\right), \tag{5}$$

где p_0 есть некоторое начальное давление. Химический потенциал каждого компонента будет

$$\overline{G}_i=\overline{G}_i(T,\ p_i)=\overline{G}_i(T,\ p_0)+RT\ln\frac{p_i}{p_0}. \tag{6}$$

14. Обозначим свободную энергию через $F(T,\ l)$. Тогда имеем

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l=-S, \tag{1}$$

$$U=F+TS=F-T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l, \tag{2}$$

$$X=\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T \tag{3}$$

(Бесконечно малая работа $d'A$ при изменении длины есть $d'A=X\,dl$.) Уравнение (2) дает

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T=\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T-T\frac{\partial^2F}{\partial l\,\partial T}=X-T\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_l, \tag{4}$$

а дифференцирование соотношения (1) приводит к равенству

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T=-\frac{\partial^2F}{\partial l\,\partial T}=-\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_l. \tag{5}$$

Подставляя $X = AT$, находим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = -A < 0.$$

Таким образом, U не зависит от l, а S уменьшается с возрастанием l. (Следует отметить аналогию с идеальным газом.)

15. В случае адиабатического квазистатического удлинения ($S = \text{const}$) имеем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = -\frac{(\partial S/\partial l)_T}{(\partial S/\partial T)_l} = -\frac{T}{C_l}\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = \frac{TA}{C_l} > 0. \tag{1}$$

Здесь C_l есть теплоемкость при постоянной длине, а A — константа, фигурирующая в предыдущей задаче. Имеем также

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_X = -\frac{(\partial X/\partial T)_l}{(\partial X/\partial l)_T} = -\frac{A}{(\partial X/\partial l)_T}. \tag{2}$$

Согласно условию термодинамической устойчивости, $(\partial X/\partial l)_T > 0$ [см. (3.34) и (3.35б)]. Формулы (1) и (2) и дают решение задачи.

16. Являясь экстенсивной величиной, свободная энергия $F(T, V, N_1, N_2, \ldots)$, как функция температуры T, объема V и числа частиц, должна иметь вид

$$F(T, \alpha V, \alpha N_1, \alpha N_2, \ldots) = \alpha F(T, V, N_1, N_2, \ldots).$$

Дифференцируя по α и полагая $\alpha = 1$, находим

$$F = V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} + \sum_j N_j\left(\frac{\partial F}{\partial N_j}\right)_{T,V,N_{j'}},$$

что соответствует

$$F = -pV + \sum N_j\mu_j.$$

Уравнение (3.12) получается путем дифференцирования обеих частей последнего уравнения при учете (3.3).

17. Соотношения Максвелла (3.21а) дают:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T.$$

В соответствии с третьим законом энтропия однородного тела при $T \to 0$ стремится к постоянной величине, не зависящей от давления или плотности при условии, что плотность остается конечной. Это значит, что

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = 0, \quad \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0$$

и, следовательно,

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0, \quad \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0.$$

Другое решение: на основе третьего закона можно записать

$$S=\int_0^T \frac{C_p}{T}\,dT,$$

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=\int_0^T\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T\frac{dT}{T}=$$

$$=-\int_0^T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p dT=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p+\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

и, следовательно,

$$\lim\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=0.$$

Здесь использовано соотношение $(\partial C_p/\partial p)_T=-T(\partial^2V/\partial T^2)_p$ (см. пример 3). Аналогичную процедуру можно применить и для вычисления $(\partial p/\partial T)_V$.

18. Учитывая, что $(\partial U/\partial x)_S=X$, можно переписать (3.32б) следующим образом:

$$2\delta_2 U=\delta X\delta x=\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{S,\,p}\delta x^2\geqslant 0,$$

положив $\delta S=\delta p=0$. Следовательно,

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{S,\,p}>0. \tag{1}$$

Полагая далее $\delta T=\delta p=0$, приведем (3.32б) к виду

$$2\delta_2 U=\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{T,\,p}\delta x^2\geqslant 0,$$

или

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{T,\,p}>0. \tag{2}$$

Другой способ решения основан на использовании соотношения

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S=\frac{\partial(X,S)}{\partial(x,S)}=\frac{\partial(X,S)}{\partial(X,T)}\frac{\partial(X,T)}{\partial(x,T)}\frac{\partial(x,T)}{\partial(x,S)}=\frac{C_X}{C_x}\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_T$$

($p=\mathrm{const}$). Учитывая, что $C_X>0$, $C_x>0$, легко видеть, что производные $(\partial X/\partial x)_S$ и $(\partial X/\partial x)_T$ имеют одинаковый знак.

19. Выбирая в качестве независимых переменных T, p и N и полагая затем $\delta T=\delta p=0$, получаем из (3.32б)

$$2\delta_2 U=\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,\,p}\delta N^2\geqslant 0,\ \text{или}\ \left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,\,p}\geqslant 0.$$

20. Эта задача аналогична задаче 39, гл. 2, однако носит более общий характер. Рассмотрим единичный объем вещества, причем изменением объема будем пренебрегать. Для производных от свободной энергии F $(T,\ M)$ справедливы соотношения

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_M = -S, \tag{1}$$

$$-T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right) = U, \tag{2}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial M}\right)_T = H. \tag{3}$$

По условию задачи связь между намагниченностью M и магнитным полем H дается соотношением

$$M = \chi_T H. \tag{4}$$

Подставляя (4) в (3) и интегрируя, получаем

$$F(T,\ M) = F(T,\ 0) + \frac{1}{2}\frac{M^2}{\chi_T}\left[= F(T,\ 0) + \frac{1}{2}\chi_T H^2\right]. \tag{5}$$

Таким образом,

$$S(T,\ M) = S(T,\ 0) - \frac{1}{2}\left(\frac{d}{dT}\chi_T^{-1}\right)M^2, \tag{6}$$

$$U(T,\ M) = U(T,\ 0) + \frac{1}{2}\left(\chi_T^{-1} - T\frac{d}{dT}\chi_T^{-1}\right)M^2, \tag{7}$$

где

$$S(T,\ 0) = -F'(T,\ 0),\quad U(T,\ 0) = F(T,\ 0) - TF'(T,\ 0).$$

Замечание. В частном случае, когда справедлив закон Кюри — Вейсса

$$\chi_T^{-1} = \frac{T-\Theta}{C}, \tag{8}$$

решение задачи 39 в гл. 2 получается без использования соотношений (6) и (7).

21. а) В случае независимых переменных T, V и N в качестве термодинамической функции следует выбрать свободную энергию Гельмгольца $F\,(=U-TS)$, так что имеем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,\,V} = \mu - T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T\,\partial N}\right)_V = \mu - T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,\,N}.$$

б) Для перехода от независимых переменных T, V, $\xi = \mu/T$ к T, V, μ учтем, что

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{\mu,\,V} = -\frac{\mu}{T^2},\quad \left(\frac{\partial \xi}{\partial \mu}\right)_{T,\,V} = \frac{1}{T}.$$

Тогда получим

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\,\xi}=\frac{\partial(N,\xi,V)}{\partial(T,\xi,V)}=\frac{\partial(N,\xi,V)/\partial(T,\mu,V)}{\partial(T,\xi,V)/\partial(T,\mu,V)}=$$

$$=\begin{vmatrix}\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V} & \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}\\ \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{\mu,V} & \left(\frac{\partial \xi}{\partial \mu}\right)_{T,V}\end{vmatrix}\frac{1}{(\partial\xi/\partial\mu)_{T,\,V}}=$$

$$=\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V}-\frac{(\partial\xi/\partial T)_{\mu,\,V}}{(\partial\xi/\partial\mu)_{T,\,V}}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}=\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V}+\frac{\mu}{T}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}.$$

Первое слагаемое легко переписать в виде

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

Таким образом,

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\,\mu/T}=\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}\left[\frac{\mu}{T}-\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}\right].$$

Подставляя в это выражение соотношение, полученное в п. «а», приходим к искомому результату.

в) Для решения задачи нужно знать разность теплоемкостей при постоянном объеме в случае постоянного числа частиц и в случае $\xi=\mathrm{const}$. Перейдя от независимых переменных T, V и ξ к T, V и N, получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\,\xi}=\frac{\partial(U,\xi,V)}{\partial(T,\xi,V)}=\frac{\partial(U,\xi,V)/\partial(T,N,V)}{\partial(T,\xi,V)/\partial(T,N,V)}=$$

$$=\begin{vmatrix}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V} & \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V}\\ \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{N,V} & \left(\frac{\partial \xi}{\partial N}\right)_{T,V}\end{vmatrix}\frac{1}{(\partial\xi/\partial N)_{T,\,V}}=$$

$$=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V}-\frac{(\partial\xi/\partial T)_{N,\,V}}{(\partial\xi/\partial N)_{T,\,V}}\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V}=$$

$$=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}+\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\xi,V}.$$

Первое из равенств «в» получается путем подстановки соотношения «б». Для доказательства неравенства используем тот факт, что в нашем случае соотношение (3.35в) переходит в $(\partial\mu/\partial N)_{T,\,V}\geqslant 0$. Тогда очевидно, что $(\partial N/\partial\mu)_{T,\,V}=$ $=1/(\partial\mu/\partial N)_{T,\,V}\geqslant 0$.

22. Теплоемкость при постоянном объеме обычно определяется для постоянного числа частиц, т. е. $C_{V,\,N}=T\,(\partial S/\partial T)_{V,\,N}$.

Перейдем от переменных T, V и N к T, V и μ:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}=\frac{\partial(S,N,V)}{\partial(T,N,V)}=\frac{\partial(S,N,V)/\partial(T,\mu,V)}{\partial(T,N,V)/\partial(T,\mu,V)}=$$

$$=\begin{vmatrix}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mu,V} & \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V}\\ \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V} & \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}\end{vmatrix}\frac{1}{(\partial N/\partial\mu)_{T,V}}=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mu,V}-$$

$$-\frac{(\partial N/\partial T)_{\mu,V}}{(\partial N/\partial\mu)_{T,V}}\left(\frac{\partial S}{\partial\mu}\right)_{T,V}.$$

Первый член в правой части связан с теплоемкостью при постоянном объеме и постоянном химическом потенциале $C_{V,\mu}=T\,(\partial S/\partial T)_{V,\mu}$. Для преобразования производной $(\partial S/\partial\mu)_{T,V}$ во втором члене воспользуемся одним из соотношений Максвелла. Из (3.5) имеем

$$S=-\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu},\quad p=-\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T,\mu},\quad N=-\left(\frac{\partial J}{\partial\mu}\right)_{T,V}$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial\mu}\right)_{T,V}=-\frac{\partial^2 J}{\partial\mu\,\partial T}=\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu},$$
$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\mu}-\frac{(\partial N/\partial T)^2_{V,\mu}}{(\partial N/\partial\mu)_{T,V}}. \qquad (1)$$

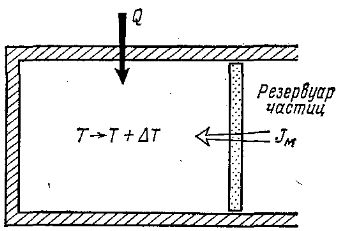
Умножая обе стороны на T, получаем

$$C_{V,N}=C_{V,\mu}-\frac{T\,(\partial N/\partial T)^2_{V,\mu}}{(\partial N/\partial\mu)_{T,V}}. \qquad (2)$$

23. Согласно соотношению (2) предыдущей задачи, имеем (аналогично неравенству $C_V\leqslant C_p$)

$$C_{V,N}\leqslant C_{V,\mu}. \qquad (1)$$

Для выяснения физического смысла этого неравенства будем следовать примеру, рассмотренному в § 9. Пусть ΔT представляет



Фиг. 60.

увеличение температуры в результате передачи тепла Q (действие A) системе, окруженной стенками, проницаемыми для частиц (фиг. 60). Кроме потока тепла, имеется также поток частиц J_M

(вторичная реакция b). В соответствии с принципом Ле-Шателье — Брауна увеличение температуры $(\Delta T)_N$ в случае, когда поток J_M отсутствует, больше ее увеличения $(\Delta T)_\mu$ при наличии такого потока (т. е. при постоянном μ)

$$(\Delta T)_N > (\Delta T)_\mu. \qquad (2)$$

Так как $(\Delta T)_N = Q/C_{V,\,N}$, а $(\Delta T)_\mu = Q/C_{V,\,\mu}$, неравенства (2) и (1) имеют один и тот же смысл.

Замечание. В случае постоянного давления нельзя рассматривать теплоемкость $C_{p,\,\mu}$ для однокомпонентной системы, так как в этом случае переменные T, p и μ не являются независимыми, а связаны уравнением Гиббса — Дюгема.

24. Эта задача аналогична задаче 19 в гл. 1 и задаче 14 в гл. 2; ее решение, однако, можно упростить, используя якобианы. Имеем

$$\chi_S = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_S = \frac{\partial(M,S)}{\partial(H,S)} = \frac{\partial(M,S)}{\partial(M,T)}\,\frac{\partial(M,T)}{\partial(H,T)}\,\frac{\partial(H,T)}{\partial(H,S)} =$$

$$= \frac{(\partial S/\partial T)_M\,(\partial M/\partial H)_T}{(\partial S/\partial T)_H} = \frac{(\partial M/\partial H)_T\,T\,(\partial S/\partial T)_M}{T\,(\partial S/\partial T)_H} = \chi_T\,\frac{C_M}{C_H}\,.$$

Проводя преобразования, аналогичные (3.39), находим

$$C_M = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M = T\,\frac{\partial(S,M)}{\partial(T,M)} = T\,\frac{\partial(S,M)/\partial(T,H)}{\partial(T,M)/\partial(T,H)} =$$

$$= \frac{T}{(\partial M/\partial H)_T}\begin{vmatrix}\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_H & \left(\dfrac{\partial S}{\partial H}\right)_T\\ \left(\dfrac{\partial M}{\partial T}\right)_H & \left(\dfrac{\partial M}{\partial H}\right)_T\end{vmatrix} =$$

$$= \frac{T}{(\partial M/\partial H)_T}\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H\right] =$$

$$= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H - T\,\frac{(\partial M/\partial T)_H^2}{(\partial M/\partial H)_T} = C_H - T\,\frac{(\partial M/\partial T)_H^2}{(\partial M/\partial H)_T}\,. \qquad (1)$$

При переходе к последней строке мы применили соотношение Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H. \qquad (2)$$

Это соотношение получается, если вместо $dF = -SdT + HdM$ рассмотреть $F^* = F - HM$ и

$$dF^* = -S\,dT - M\,dH. \qquad (3)$$

(Здесь все величины S, M, C_M и C_H определены на единицу массы магнетика.)

25. В соответствии с условием задачи

$$T\frac{dS(T,0)}{dT}=C_{M=0}=\frac{b}{T^2}. \tag{1}$$

Интегрируя, получаем

$$S(T,0)=-\frac{1}{2}\frac{b}{T^2}+B \quad (B=\text{const}). \tag{2}$$

Проинтегрируем теперь соотношение $dF(T,0)/dT=-S(T,0)$, в итоге имеем

$$F(T,0)=A-BT-\frac{b}{2T} \quad (A=\text{const}). \tag{3}$$

Подставив выражение

$$M=\frac{CH}{T} \quad (C=\text{const}) \tag{4}$$

в соотношение (5) задачи 20, найдем

$$F(T,M)=A-BT-\frac{b}{2T}+\frac{TM^2}{2C}. \tag{5}$$

Таким образом,

$$S(T,M)=-\frac{\partial F}{\partial T}=B-\frac{b}{2T^2}-\frac{M^2}{2C}, \tag{6}$$

откуда

$$C_M=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M=\frac{b}{T^2} \quad (=C_{M=0}). \tag{7}$$

Так как соотношение (6) можно переписать в виде

$$S(T,H)=B-\frac{b}{2T^2}-\frac{CH^2}{2T^2}, \tag{8}$$

то

$$C_H=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H=\frac{b+CH^2}{T^2}. \tag{9}$$

Для получения адиабатической магнитной восприимчивости по самому физическому смыслу этой величины следует исключить T из (6). Учитывая (4), получаем

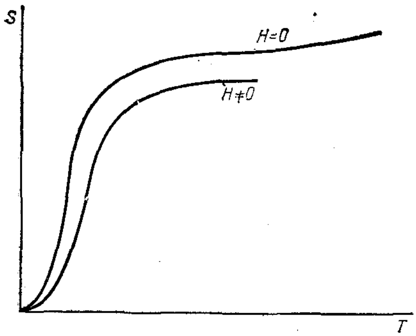
$$S(H,M)=B-\frac{1}{2}b\left(\frac{M}{CH}\right)^2-\frac{M^2}{2C} \tag{10}$$

и, следовательно,

$$\chi_S=\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{S,\,H=H_0}=-\frac{(\partial S/\partial H)_M}{(\partial S/\partial M)_H}=$$

$$=\frac{bM^2/C^2H_0^3}{bM/C^2H_0^2+M/C}=\frac{C}{T}\frac{b}{b+CH_0^2}. \tag{11}$$

26. В соответствии с третьим законом при $T \to 0$ энтропия стремится к некоторому предельному значению, не зависящему от H. Это значит, что $(\partial S/\partial H)_T \to 0$ $(T \to 0)$. Следовательно, учитывая соотношение (2) из задачи 24, получаем $\lim\limits_{T\to 0}(\partial M/\partial T)_H = 0$. Подставляя $M = \chi_T H$, находим



Фиг. 61.

$$\lim_{T\to 0} \frac{\partial \chi_T}{\partial T} = 0.$$

Замечание. Отсюда видно, что как закон Кюри $\chi = C/T$, так и закон Кюри — Вейсса $\chi = C/(T - \Theta)$ справедливы лишь до некоторой конечной температуры. При $T \to 0$ должны наблюдаться отклонения от этих законов.

27. Если построить энтропию парамагнитного вещества как функцию температуры при постоянном H, то в соответствии с третьим законом она будет стремиться при $T \to 0$ к постоянному значению (нулю) при любом H. Кривые для $H \neq 0$ и $H = 0$ стремятся к одному и тому же пределу при $T \to 0$, как показано на фиг. 61. Для не слишком больших H можно использовать соотношение (6) в решении задачи 20:

$$S = S(T, 0) - \frac{1}{2}\left(\frac{d}{dT}\chi_T^{-1}\right) M^2 = S(T, 0) + \frac{1}{2}\left(\frac{d}{dT}\chi_T\right) H^2.$$

При $T \to 0$, как было показано в предыдущей задаче, $(d\chi_T/dT) \to 0$. Это значит, что если при некоторой конечной температуре уменьшать магнитное поле от заданной величины до нуля, то температура при этом будет уменьшаться лишь до определенного конечного значения и никогда не достигнет 0° K.

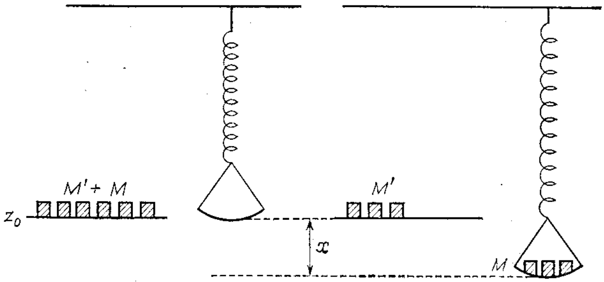
28. К концу пружины привязана пластина, на которой установлен груз массой M. Вес этого груза уравновешивает натяжение пружины X. Пусть z_0 — высота, на которой находится пластина при $X = 0$ и $M = 0$, а x — растяжение при $X = Mg$ (g — ускорение свободного падения). Полная потенциальная энергия W груза, помещенного на пластину, и части груза (массой M'), оставшейся на высоте z_0 (фиг. 62), равна

$$W = Mg(z_0 - x) + M'gz_0 =$$
$$= -Mgx + (M + M')gz_0 = -Xx + \text{const}.$$

Далее, если $F(T, x)$ обозначает свободную энергию пружины при температуре T и растяжении x, то

$$F^* = F(T, x) - Xx = F + W + \text{const} \tag{1}$$

есть свободная энергия всей системы, включая грузы. (Так как грузы представляют собой чисто механическую систему, то их сво-



Ф и г. 62.

бодная энергия совпадает с потенциальной.) Если обозначить через k упругую постоянную пружины, то

$$X = kx \tag{2}$$

и

$$F = F(T, 0) + \frac{1}{2}kx^2, \tag{3}$$

так что

$$F^* = \frac{1}{2}kx^2 - Xx + F(T, 0) = -\frac{X^2}{2k} + F(T, 0), \tag{4}$$

$$dF^* = dF(T, 0) + (kx - X)\,dx - x\,dX = dF(T, 0) - x\,dX. \tag{5}$$

Последний член в (5) можно переписать в виде

$$-x dX = d\left(\frac{1}{2}kx^2\right) + dW = d\left(\frac{1}{2}kx^2\right) - d(Xx),$$

т. е. dF^* представляет собой сумму возрастания свободной энергии пружины и уменьшения потенциальной энергии грузов при растяжении пружины.

З а м е ч а н и е. Следует проверить, что $(\partial F^*/\partial T)_X = -S$, а величина $F^* + TS = U$ действительно представляет сумму внутренней энергии пружины и потенциальной энергии грузов.

29. Как было показано в задаче 20, при однородном намагничивании парамагнитного тела объемом V его свободная энергия возрастает на величину ${}^1/_2 VM^2/\chi_T$, где M — приобретенный телом магнитный момент (на единицу объема; полный магнитный момент равен при этом VM). Таким образом,

$$F(T, M) = F(T, 0) + \frac{1}{2} V \frac{M^2}{\chi_T}, \tag{1}$$

где $F(T, 0)$ — свободная энергия при $M = 0$. Энергия взаимодействия между внешним полем H и магнитным моментом имеет вид

$$W = -HMV = -\chi_T H^2 V.$$

(Эта величина аналогична энергии взаимодействия груза с гравитационным полем в предыдущей задаче.) При этом величину

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

можно рассматривать как сумму свободной энергии системы и энергии взаимодействия парамагнетика с магнитным полем.

Для диэлектрика с диэлектрической проницаемостью ε электрическая поляризация P (величина, аналогичная магнитному моменту M в рассмотренном выше примере) в электрическом поле E принимает значение $P = (\varepsilon - 1) E/4\pi$. [Величина $(\varepsilon - 1)/4\pi$ соответствует величине χ.] Таким образом, согласно соотношениям (1) и (2),

$$F(T, P) = F(T, 0) + \frac{2\pi V P^2}{\varepsilon - 1}, \tag{3}$$

$$F^*(T, E) = F(T, 0) - \frac{\varepsilon - 1}{8\pi} V E^2. \tag{4}$$

Энтропию S можно получить как из F, так и из F^*. В случае магнетика имеем

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_M = S(T, 0) - \frac{1}{2} V \left(\frac{\partial}{\partial T} \chi_T^{-1}\right) M^2 =$$
$$= S(T, 0) + \frac{V}{2\chi_T^2} \chi_T' M^2 = S(T, 0) + \frac{1}{2} V \chi_T' H^2 \tag{5}$$

и

$$S = -\left(\frac{\partial F^*}{\partial T}\right)_H = S(T, 0) + \frac{1}{2} V \chi_T' H^2. \tag{5'}$$

Аналогично, для диэлектрика

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial F^*}{\partial T}\right)_E = S(T, 0) + \frac{V}{8\pi} \varepsilon' E^2. \tag{6}$$

30. Из соотношения (6) предыдущей задачи имеем

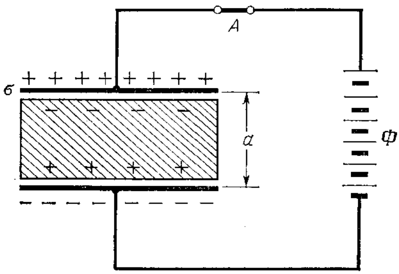
$$S(T, E) = S(T, 0) + \frac{V}{8\pi} \frac{d\varepsilon}{dT} E^2. \tag{1}$$

а) Когда цепь замкнута, между пластинами конденсатора удерживается постоянная разность потенциалов Ф и устанавливается постоянное поле $E_0 = \Phi/a$ (фиг. 63). Из соотношения (1) находим

$$C_E = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E = C_0(T) + \frac{V}{8\pi} T \frac{d^2\varepsilon}{dT^2} E_0^2. \tag{2}$$

Здесь $C_0(T) = TdS(T,\ 0)/dT$.

б) Если цепь вообще не замыкалась, то $E = 0$ и теплоемкость равна $C_0(T)$. Когда цепь замыкается при температуре T_0, на



Фиг. 63.

пластинах конденсатора появляется поверхностный заряд $\sigma = D/4\pi = \varepsilon_0 E_0/4\pi$ [здесь D — электрическая индукция, $\varepsilon_0 = \varepsilon(T_0)$]. При размыкании цепи поверхностный заряд остается и *индукция D в диэлектрике сохраняет постоянную величину*. Теплоемкость в этом случае будет

$$C_D = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_D = C_0(T) + \frac{V}{8\pi} T \frac{d^2\varepsilon}{dT^2} E^2 + \frac{V}{8\pi} T \frac{d\varepsilon}{dT}\left(\frac{\partial E^2}{\partial T}\right)_D. \tag{3}$$

Так как $D = \varepsilon E$, имеем

$$\left(\frac{\partial E^2}{\partial T}\right)_D = -\frac{2E^2}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dT}.$$

Подставляя это выражение в (3) и учитывая, что $\varepsilon_0 E_0 = \varepsilon E = D$, получаем

$$C_D = C_E - \frac{VT}{4\pi}\frac{D^2}{\varepsilon^3}\left(\frac{d\varepsilon}{dT}\right)^2. \tag{4}$$

31. При изотермическом квазистатическом увеличении потенциала от 0 до Ф диэлектрик поглощает тепло $d'Q = T\,dS$. Зависимость энтропии S от электрического поля дается соотношением (6) в решении задачи 29:

$$S(T, E) - S(T, 0) = V\frac{d\varepsilon(T)}{dT}\frac{E^2}{8\pi}. \tag{1}$$

Если расстояние между пластинами конденсатора равно a, а разность потенциалов Φ, то электрическое поле $E = \Phi/a$. Таким образом, при увеличении потенциала от 0 до Φ в диэлектрике выделяется тепло

$$-Q = -\int_{\Phi=0}^{\Phi} T\,dS = T\left[S(0, T) - S\left(\frac{\Phi}{a}, T\right)\right] =$$

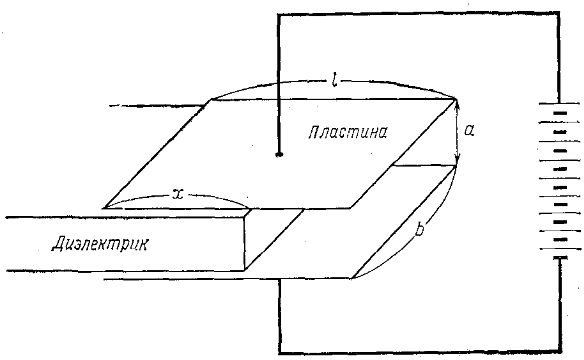
$$= -VT\frac{d\varepsilon(T)}{dT}\frac{\Phi^2}{8\pi a^2}. \qquad (2)$$

Эту формулу можно переписать в другом виде:

$$-Q = \frac{1}{2}C\Phi^2\frac{d\ln\varepsilon^{-1}(T)}{d\ln T}; \qquad (3)$$

здесь $C = \varepsilon A/4\pi a$ — емкость плоского конденсатора, A — площадь пластин. Величина $^1/_2 C\Phi^2$ представляет собой электростатическую энергию, запасенную в конденсаторе.

32. Пусть a обозначает расстояние между пластинами, b — ширину, l — длину пластин конденсатора, а x — расстояние,



Фиг. 64.

на которое вдвинут в глубь конденсатора диэлектрик (фиг. 64). Объем диэлектрика V_1 в поле E равен $V_1 = abx$. Оставшийся объем конденсатора, не занятый диэлектриком, $V_0 = ab(l - x)$. Так как электрическое поле $E = \Phi/a$ постоянно, можно использовать выражение для свободной энергии F^*, полученное в решении задачи 29. Полная свободная энергия запишется в виде

$$F_{\text{полн}} = F(T, 0) - \frac{V_1}{8\pi}(\varepsilon - 1)E^2 + \frac{V_0}{8\pi}E^2 =$$

$$= F(T, 0) - \frac{abx}{8\pi}\varepsilon E^2 + \frac{abl}{8\pi}E^2.$$

Здесь $F(T, 0)$ — свободная энергия всего диэлектрика в отсутствие электрического поля. Второе слагаемое представляет собой сумму изменения свободной энергии диэлектрика при его поляризации электрическим полем и энергию его взаимодействия с полем, а третье слагаемое — энергию электрического поля. При возрастании x свободная энергия уменьшается, так что диэлектрик втягивается в конденсатор с силой

$$X = -\frac{\partial F_{\text{полн}}}{\partial x} = \frac{ab\varepsilon}{8\pi} E^2.$$

33.

$$J = -pV = -NkT, \tag{1}$$

$$\mu = \varphi + kT \ln \frac{p}{p_0}. \tag{2}$$

Из (2) следует

$$p = p_0 e^{(\mu-\varphi)/kT} = \frac{NkT}{V}, \tag{3}$$

или

$$J(T, V, \mu) = -p_0 V e^{(\mu-\varphi)/kT}. \tag{4}$$

Дифференцируя (4) по μ и V, получаем, учитывая (3),

$$\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -\frac{p_0 V}{kT} e^{(\mu-\varphi)/kT} = -N \tag{5}$$

и

$$\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -p_0 e^{(\mu-\varphi)/kT} = -p. \tag{6}$$

Имеем также

$$\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -p_0 V e^{(\mu-\varphi)/kT}\left[\frac{\partial \ln p_0}{\partial T} + \left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\mu-\varphi}{kT}\right)_\mu\right] =$$
$$= -N\left(kT\frac{\partial \ln p_0}{\partial T} - \frac{\partial \varphi}{\partial T} - \frac{\mu-\varphi}{T}\right).$$

Но в силу (2) это означает

$$\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu} = N\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S. \tag{7}$$

34. Скорость изменения температуры резиновой ленты при ее адиабатическом удлинении дается выражением

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = -\frac{(\partial S/\partial l)_T}{(\partial S/\partial T)_l} = \frac{T}{C_l}\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_l. \tag{1}$$

Здесь C_l — теплоемкость при постоянной длине. Мы использовали соотношение Максвелла $(\partial S/\partial l)_T = -(\partial X/\partial T)_l$, получающееся из соотношения $dF = -S\,dT + X\,dl$. Для $T = T_0$ имеем

$$\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_l = A\,(L - L^{-2}) - \alpha A T_0 L^{-2},$$

так что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = \frac{T_0}{C_l} A\,[L - (1 + \alpha T_0)\,L^{-2}].$$

Изменение температуры, обусловленное адиабатическим увеличением длины в L раз (от $L = 1$ до L), равно

$$\Delta T = \int\limits_{l_0}^{Ll_0} \left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S dl = \frac{T_0 A l_0}{C_l} \int\limits_1^L [L - (1 + \alpha T_0)\,L^{-2}]\,dL =$$

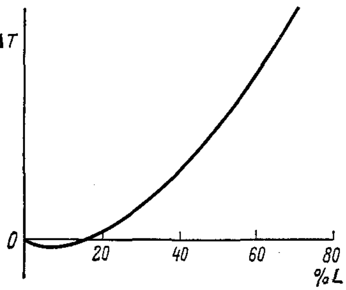
$$= \frac{A l_0}{2C_l} T_0 \,\frac{L-1}{L}\,[L^2 + L - 2(1 + \alpha T_0)]. \qquad (2)$$

При $T_0 = 300°\,\text{K}$ имеем $\delta = \alpha T_0 = 0{,}21$. Выражение в скобках в формуле (2) обращается в нуль при $L = 1 + \varepsilon$, где ε определяется из условия $3\varepsilon + \varepsilon^2 = 2\delta$, т. е.

$$\varepsilon = \frac{2}{3}\delta - \frac{1}{3}\varepsilon^2 \approx 0{,}14 - \frac{1}{3}0{,}020 \approx 0{,}13.$$

На фиг. 65 представлена зависимость ΔT от L, описываемая формулой (2).

З а м е ч а н и е. Соотношение между напряжением и деформацией, использованное в этой задаче, может быть получено для резины путем применения методов статистической механики в теории упругости. Его можно также с успехом применять к не слишком сильно вулканизированным резинам и к некоторым другим видам резиноподобных веществ. Рассмотренный здесь тепловой эффект называется эффектом Джоуля. Как видно из фиг. 65, при малых деформациях $\Delta T < 0$, что связано с тепловым расширением. Если же не говорить об этой области, то такие резиноподобные вещества при адиабатическом удлинении нагреваются ($\Delta T > 0$). Это явление характерно для упругости резиноподобных материалов. В правильности полученных результатов легко убедиться с помощью экспериментов с резиновой лентой.



Ф и г. 65.

ЛИТЕРАТУРА

1. C a l l e n H. B., Thermodynamics, New York, 1960.