

ЗАДАЧИ

1. Показать, что в процессе Джоуля — Томсона энтропия газа увеличивается.

Решение. Для вычисления изменения энтропии газа заменим реальный процесс Джоуля — Томсона квазистатическим изэнтальпическим процессом, переводящим систему в то же конечное состояние. Для такого процесса $dI = TdS + VdP = 0$, а потому

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

Учитывая, что давление в процессе Джоуля — Томсона понижается, заключаем отсюда, что энтропия S возрастает.

2. Сосуд с твердыми адиабатическими стенками разделен на две части твердой адиабатической перегородкой. По одну сторону перегородки находится газ, по другую — вакуум. Вывести общую термодинамическую формулу для температуры газа, которая установится в нем после удаления перегородки. Применить полученную формулу к идеальному газу и показать, что в этом случае изменения температуры не произойдет.

Решение. Так как над газом не производится работа и тепло не подводится, то после удаления перегородки и установления равновесия внутренняя энергия газа не изменится. Реальный процесс, совершаемый газом, является неравновесным и очень сложным. Однако начальное и конечное состояния равновесны, а температура газа в равновесном состоянии определяется двумя параметрами, за которые удобно взять внутреннюю энергию и объем газа. При вычислении изменения температуры реальный процесс можно заменить квазистатическим процессом при постоянной внутренней энергии. Для такого процесса

$$T_2 - T_1 = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U dV. \quad (46.5)$$

Для вычисления частной производной, входящей в этот интеграл, надо дифференциал

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

положить равным нулю. Если еще воспользоваться формулами (18.3) и (34.2), то получится

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{C_V}. \quad (46.6)$$

Окончательно

$$T_2 - T_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{C_V} dV. \quad (46.7)$$

Для идеального газа эта формула дает $T_2 - T_1 = 0$.

§ 47. Общие замечания о методе термодинамических функций. Примеры

Метод термодинамических функций, в сущности, основан на том, что если некоторая величина f , характеризующая состояние системы при термодинамическом равновесии, есть функция других величин x и y , а ее дифференциал представлен в виде

$$df = X(x, y) dx + Y(x, y) dy,$$

то

$$X = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y, \quad Y = \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x,$$

и следовательно,

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x. \quad (47.1)$$

Из соотношений типа (47.1) и выводятся различные термодинамические равенства. Именно так были получены соотношения (45.19) и (45.20).

Применяя этот метод, необходимо, однако, убедиться, что выражение $Xdx + Ydy$ является именно дифференциалом (полным дифференциалом) функции состояния $f(x, y)$, а не просто какой-то бесконечно малой величиной. Иначе можно прийти к ошибочным выводам. Приведем один пример неправильного рассуждения такого рода. Допустим, что элементарное количество тепла δQ мы стали рассматривать как дифференциал некоторой функции состояния $Q = Q(T, P)$. По первому началу этот дифференциал равен

$$dQ = dU + P dV = dI - V dP,$$

или

$$dQ = \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial I}{\partial P} \right)_T - V \right] dP.$$

Применяя к этому выражению соотношение (47.1), получим

$$\frac{\partial^2 I}{\partial T \partial P} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial I}{\partial P} \right)_T - V \right],$$

откуда

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

Отсюда заключаем, что тепловое расширение тел невозможно, а это находится в резком противоречии с опытом. Противоречие получилось потому, что тепло Q мы *неправильно* рассматривали как функцию состояния системы, а величину δQ — как дифференциал этой функции. На самом деле такой функции не существует. Для того чтобы предостеречь читателя от ошибок такого рода, бесконечно малые величины мы обозначали знаком δ , если они не были полными дифференциалами функций состояния. Знак же d сохранен только для обозначения таких бесконечно малых величин, которые являются полными дифференциалами.

В заключение приведем еще несколько примеров на применение метода термодинамических функций.

1. Найдем связь между адиабатическими и изотермическими модулями всестороннего сжатия K_S и K_T физически однородного и изотропного вещества. По определению этих модулей

$$K_S = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S, \quad K_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T.$$

Преобразуем производную $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$. Величины P, V, T связаны уравнением состояния. Кроме того, в рассматриваемом случае между ними есть еще одно соотношение, выражающее адиабатичность процесса. В адиабатическом процессе переменные P, V, T, S могут рассматриваться как функции одной из них. Возьмем в качестве независимой переменной температуру T . Тогда

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S.$$

Ввиду уравнения состояния между величинами P, T, S в любом состоянии существует функциональная зависимость. То же относится к величинам T, V, S . Поэтому

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

и далее

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \right] \cdot \left[\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \right].$$

Правую часть преобразуем с помощью соотношений

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P}{\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V} = \frac{C_P}{C_V},$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T.$$

В результате получим

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T,$$

или

$$K_S = \gamma K_T, \quad (47.2)$$

где $\gamma = C_P/C_V$. Таким образом, адиабатический модуль всестороннего сжатия в γ раз больше изотермического модуля. Этот результат был уже получен иным способом в § 23 (см. задачу к § 23).

2. Выведем еще раз формулу для разности теплоемкостей $C_P - C_V$. По определению энтропии и теплоемкости

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \quad (47.3)$$

Рассматривая энтропию S как функцию температуры и объема, можем написать

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV.$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Таким образом,

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (47.4)$$

Приведем еще без подробных доказательств несколько полезных термодинамических соотношений:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V, \quad (47.5)$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P, \quad (47.6)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad (47.7)$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \quad (47.8)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (47.9)$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_V = C_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad (47.10)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = - \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T, \quad (47.11)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T, \quad (47.12)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{C_P}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = - \frac{C_P}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S, \quad (47.13)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2, \quad (47.14)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2. \quad (47.15)$$

§ 48. Максимальная работа и свободная энергия

1. Рассмотрим какую-либо термодинамическую систему в произвольном, вообще говоря, неравновесном состоянии. Пусть она граничит со средой, температура T_0 которой поддерживается постоянной. Система может обмениваться теплом только с этой средой. С остальными телами теплообмена нет. Что касается работы, производимой системой, то в общем случае она складывается из двух частей: из работы над рассматриваемой средой и над всеми остальными телами. Эту общую работу, как обычно, будем обозначать буквой A . Пусть система переходит из состояния 1 в состояние 2. В соответствии с первым началом термодинамики $A = U_1 - U_2 + Q$. Работа A и количество сообщенного тепла Q зависят от вида процесса, переводящего систему из состояния 1 в состояние 2. Второе начало термодинамики позволяет указать верхний предел для работы A . Согласно неравенству Клаузиуса

$$S_2 - S_1 \geq \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T_0},$$