Белорусский Государственный Университет, Минск
Физический факультет

Я.М. Шнир

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Задачи и упражнения 17

1. В закрытом сосуде при давлении 611 Pa и температуре 0.01 °C в равновесном состоянии находятся по одному грамму воды, льда и водяного пара. В систему добавили $Q = 60$ калорий тепла (1 кал = 4,184 Дж) при постоянном объеме. Примем удельную теплоту плавления льда λ_1 равной 80 кал/грамм, удельную теплоту парообразования λ_2 равной 596 кал/грамм и удельную теплоту испарения λ_3 равной 676 кал/грамм. Рассчитать массы компонент после подогрева системы. (Подсказка: учтите что объем пара много больше объема льда и воды).

2. Нарисуйте изотермы газа Ван дер Ваальса и идентифицируйте положение критической точки. Найдите критические значения температуры, давления и объема для газа Ван дер Ваальса и вычислите безразмерное отношение $z = PV/Nk_BT$ (сжимаемость) в критической точке.

3. Уравнение Ван дер Ваальса не является единственным при попытке феноменологического описании реальных газов. Одной из альтернатив служит уравнение Дитеричи

$$P(V-b) = Nk_BT \exp\left(-\frac{a}{Nk_BTV}\right).$$

   Вычислить критическую сжимаемость такого газа.

4. Рассмотрим сферический мыльный пузырь, поверхностное натяжение которого равно σ. Внешнее давление равно P_0 а температура воздуха равна T. Найти сотношение между радиусом пузыря r и массой воздуха m внутри него. Решите это уравнение при условии что радиус пузыря достаточно велик и определите когда это условие справедливо.

5. (i) Вывести уравнение Клаузиуса-Клапейрона

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T(V_1 - V_2)}$$

   где Q - удельная теплота испарения, V_2 - удельный объем жидкой фазы и V_1 - удельный объем пара. Подсказка: воспользуйтесь условием равенства свободной энергии Гиббса на границе фаз.

   (ii) Предположим что пар описывается уравнением состояния идеального газа. Вычислить давление пара как функцию удельной теплоты испарения и температуры.

Решения

1. Обозначим массы компонент после подогрева - льда, воды и водяного пара соответственно через x, y, z. Тогда

$$x + y + z = 3; \qquad (1-x)\lambda_3 + (1-y)\lambda_2 = Q; \qquad \frac{1-x}{\rho_1} + \frac{1-y}{\rho_2} + V_0 = V$$

где V_0 - объем водяного пара до подогрева. Для него выполняется условие $\mu P V_0 = RT$ а объем пара после подогрева определяется соотношением $\mu P V = zRT$. Совместное решение системы этих уравнений при предположении что плотность льда и воды равна $\rho_1 \approx \rho_2 = 1\ g/cm^3$ приводит к ответу

$$x = 0.25\ g; \qquad y = 0.25\ g; \qquad z = 1.00\ g$$

то есть все количество теплоты было израсходовано на плавление льда.

2. Уравнение газа Ван дер Ваальса записывается в виде

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = N k_B T$$

или

$$P = \frac{N k_B T}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

В критической точке обращаются в ноль как первая так и вторая производная давления по объему при фиксированной температуре, то есть

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{N k_B T}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0; \qquad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2 N k_B T}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0$$

Совместное решение этих уравнений дает

$$V_c = 3b; \qquad P_c = \frac{a}{27b^2}; \qquad N k_B T_c = \frac{8a}{27b}$$

то есть $a = 3 P_c V_c^2;\ \ b = V_c/3$. В критической точке

$$z = \frac{P_c V_c}{N k_B T} = \frac{3}{8}$$

3. Уравнение, позволяющее найти критическую точку газа Дитеричи имеет вид:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = N k_B T \frac{\frac{a(V-b)}{N k_B T V^2} - 1}{(V-b)^2} \exp\left(-\frac{a}{N k_B T V}\right) = 0$$

то есть

$$\frac{a(V-b)}{Nk_BTV^2} - 1 = 0$$

Этот результат позволяет записать второе уравнение в виде

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{a}{(V-b)V^3}\left(\frac{a}{Nk_BTV} - 2\right)\exp\left(-\frac{a}{Nk_BTV}\right) = 0$$

то есть

$$\frac{a}{Nk_BTV} - 2 = 0$$

Следовательно, $V_c = 2b$; $Nk_BT_c = a/4b$ и, подставляя эти формулы в уравнение состояния Дитеричи, получаем

$$z = \frac{P_cV_c}{Nk_BT_c} = 0.27$$

4. Предположим что $d\tau$ - инфинитезимальный элемент поверхности пузыря, P_1 - давление внутри него, μ_1 и μ_2 - химические потенциалы. Тогда второе начало термодинамики записывается для данной системы в виде

$$dE = TdS - P_1dV_1 - P_0dV_2 + \sigma d\tau + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2$$

Условие равновесия мыльного пузыря означает что $dE = 0$, $dS = 0$, $\mu_1 = \mu_2$, $dV_1 = -dV_2$ и $d(N_1 + N_2) = 0$, то есть

$$(P_1 - P_0)dV_1 = \sigma d\tau; \implies (P_1 - P_0) = \sigma\frac{d\tau}{dV_1}$$

Поскольку $dV_1 = 4\pi r^2 dr$ и $d\tau = d(4\pi r^2) = 8\pi r dr$, то

$$P_1 - P_0) = \frac{2\sigma}{r}$$

Предполагая что выполняется уравнение состояния идеального газа $P_1V_1 = \frac{m}{M}RT$, где m - масса воздуха внутри пузыря, а M - молярная масса воздуха, получим соотношение

$$m = \frac{4\pi}{3}\frac{M}{RT}r^3\left(P_0 + \frac{2\sigma}{r}\right)$$

Если радиус пузыря достаточно велик, то есть выполняется соотношение $P_0 \gg \frac{2\sigma}{r}$, то

$$m = \frac{4\pi M P_0 r^3}{3RT}$$

5. (i) Из условия равенства свободной энергии Гиббса на границе раздела фаз следует что
$$V_1 dP - S_1 dT = V_2 dP - S_2 dT$$
то есть
$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_1 - S_2}{V_1 - V_2} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)}$$
(ii) Для идеального газа в расчете на одну частицу $PV_2 = k_B T$. Поскольку плотность жидкой фазы намного превышает плотность пара, можно пренебречь членом V_1 в уравнении Клаузиуса-Клапейрона и записать
$$\frac{1}{P}\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{k_B T^2}$$
Решением этого уравнения является
$$P \sim \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right)$$