

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Задачи и упражнения 4

1. (i) Используя первое начало термодинамики и определения теплоемкостей C_p и C_v показать, что

$$C_p - C_v = \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

- (ii) Показать, что

$$P + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

- (iii) Воспользуйтесь результатами предыдущих двух упражнений чтобы определить разность $C_p - C_v$ для газа Ван дер Вальса, уравнение состояния которого имеет вид

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

2. Два цилиндра объемом $V = 1$ литр каждый соединены клапаном. В одном из цилиндров находится водород H_2 при давлении $P = 10^5 Pa$ и температуре $T = 20 C$ а в другом гелий (He) при давлении $P = 3 \Delta 10^5 Pa$ и температуре $T = 100 C$. Какая температура установится после смешивания газов и установления равновесия? Воспользовавшись уравнением Сакура-Тетроде для многоатомного идеального газа

$$S(N, V, T) = Nk_B \ln \frac{V}{N} + \frac{f}{2} Nk_B \ln T + \phi(N, m)$$

где $f = 3$ для одноатомного газа и $f = 5$ для двухатомного газа, и $\phi(N, m)$ некоторая функция числа частиц и их массы, найти изменение энтропии после смешивания газов и установления равновесия.

3. Один моль одноатомного идеального газа, первоначально имеющий объем V_0 и находящийся при температуре T_0 , расширяется до объема $2V_0$ (i) при постоянной температуре; (ii) при постоянном давлении. Вычислить работу, совершаемую газом и поглощенную им теплоту.
4. Рассмотрим один моль одноатомного идеального газа первоначально имеющий температуру $T_0 = 0^\circ C$. Вычислить его окончательную температуру T при обратимом адиабатическом расширении до объема $10V_0$.
5. Вычислить значение выражения

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V$$

1. (i) Из определения энтальпии

$$H = E + PV$$

следует

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Рассмотрим $E = E[T, V(T, P)]$. Тогда записанное выше выражение принимает вид

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Учитывая определения теплоемкости $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$ и $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$, получим искомое соотношение

$$C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Q.E.D.

(ii) Из тождества

$$dE = TdS - PdV$$

следует

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

С другой стороны, преобразование Лежандра от переменных S, V к переменным T, V

$$dE = TdS - PdV + SdT - SdT \Rightarrow d(E - TS) \equiv dF = -SdT - PdV$$

где свободная энергия Гиббса $F = E - TS$, означает что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$$

и вычисляя смешанные производные и приравнивая их, получим:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right) = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right) = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Таким образом, окончательно

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

(iii) Из уравнения состояния газа Ван дер Ваальса следует что

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{Nk_B}{V-b}$$

и

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{Nk_B}{P + \frac{a}{V^2} - \frac{2a(V-b)}{V^3}}$$

Поскольку уравнение Ван дер Ваальса означает что $P + \frac{a}{V^2} = \frac{Nk_B T}{V-b}$ то

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{Nk_B}{\frac{Nk_B T}{V-b} - \frac{2a(V-b)}{V^3}}$$

Подставляя эти соотношения в формулу полученную в предыдущем пункте, получим

$$C_P - C_V = \frac{Nk_B}{1 - 2a(1 - b/V)^2/VNk_B T}$$

Заметим что в пределе $a \rightarrow 0, b \rightarrow 0$ как и в пределе $V \rightarrow \infty$, полученное соотношение переходит в известный результат для идеального газа: $C_P - C_V \rightarrow Nk_B$.

2. Закон сохранения внутренней энергии в данном случае дает

$$E_1(T_1) + E_2(T_2) = E_{total}(T_f), \quad \frac{5}{2}N_1k_B T_1 + \frac{3}{2}N_2k_B T_2 = \left(\frac{5}{2}N_1k_B + \frac{3}{2}N_2k_B\right) T_f;$$

то есть

$$T_f = \frac{\frac{5}{2}N_1k_B T_1 + \frac{3}{2}N_2k_B T_2}{\frac{5}{2}N_1k_B + \frac{3}{2}N_2k_B} = \frac{5P_1 + 3P_2}{5P_1/T_1 + 3P_2/T_2}$$

Для каждого газа изменение энтропии есть

$$\Delta S(N, V, T) = Nk_B \ln \frac{V_f}{V_i} + \frac{f}{2} Nk_B \ln \frac{T_f}{T_i}$$

то есть для водорода

$$\Delta S_{H_2} = N_1k_B \ln 2 + \frac{5}{2}N_1k_B \ln \frac{T_f}{T_1}$$

а для гелия

$$\Delta S_{He} = N_2k_B \ln 2 + \frac{3}{2}N_2k_B \ln \frac{T_f}{T_2}$$

Суммарное изменение энтропии есть

$$\Delta S = \Delta S_{H_2} + \Delta S_{He} = (N_1 + N_2)k_B \ln 2 + \frac{k_B}{2} \left(5N_1 \ln \frac{T_f}{T_1} + 3N_2 \ln \frac{T_f}{T_2} \right).$$

Воспользовавшись уравнением идеального газа $PV = Nk_B T$, окончательно получим ответ $\Delta S = 0.67 J/K$. Полная энтропия системы возрастает после смешивания - процесс необратим!

3. (i) При постоянной температуре $T = T_0$ работа, совершаемая газом при расширении, есть

$$A = \int_{V_0}^{2V_0} P dV = RT_0 \int_{V_0}^{2V_0} \frac{dV}{V} = RT_0 \ln 2$$

При этом процессе изменение внутренней энергии равно нулю и количество теплоты, поглощенное газом равно соверщенной им работе, т.е.

$$\delta Q = A = RT_0 \ln 2$$

- (ii) При постоянном давлении P работа, совершаемая газом при расширении, есть

$$A = \int_{V_0}^{2V_0} P dV = PV_0 = RT_0$$

Изменение внутренней энергии записывается как

$$\Delta E = C_V \Delta T = \frac{3}{2} R \Delta T = \frac{3}{2} P \Delta V = \frac{3}{2} PV_0 = \frac{3}{2} RT_0$$

и количество теплоты, поглощенное газом, есть

$$Q = \Delta E + A = \frac{5}{2} RT_0$$

4. Из уравнения адиабатического процесса $PV^\gamma = \text{const}$ совместно с уравнением состояния идеального газа $PV = Nk_B T$ следует

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

и окончательная температура определяется из соотношения

$$T = T_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\gamma-1}$$

Для одноатомного идеального газа $\gamma = 5/3$ и $T \approx -214^\circ \text{C}$

5. Очевидно, что это выражение записывается в виде

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V & \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P \end{vmatrix}$$

Заметим, что рассматриваемый определитель является якобианом перехода от переменных (P, V) к переменным (P, T) :

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

поскольку частные производные выражаются через подобные определители, например

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \equiv \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial S}{\partial P} & \frac{\partial S}{\partial T} \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$$

и т.д.

С другой стороны, преобразование Лежандра от переменных S, V к переменным T, P

$$dE = TdS - PdV + SdT - SdT + VdP - VdP \Rightarrow d(E - TS + PV) \equiv d\Phi = -SdT + VdP$$

где большой термодинамический потенциал $\Phi = E - TS + PV$, означает что

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T = V$$

и вычисляя смешанные производные и приравнивая их, получим:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P \partial T}\right) = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial P}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Таким образом, исходное выражение равно единице.