Белорусский Государственный Университет, Минск
Физический факультет
WS 2011/2012
Я.М. Шнир

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Задачи и упражнения 5

1. (i) При каких условиях теплоемкость системы при постоянном объеме C_V не зависит от ее объема?

   (ii)При каких условиях теплоемкость системы при постоянном давлении C_P не зависит от давления?

2. Найти уравнение состояния системы для которой выполняются условия

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$$

   где H - энтальпия: $H = E + PV$.

3. Доказать тождества
   (i)

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

   (ii)

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

4. (i) Доказать тождество

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}\right)^2 = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

   (ii) Используя это тождество показать что адиабатический коэффициент сжатия $\alpha_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$ больше чем изотермический коэффициент сжатия $\alpha_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$.

5. Уравнение состояния резиновой ленты имеет вид

$$f = aT\left[\frac{l}{l_0} - \left(\frac{l_0}{l}\right)^2\right]$$

   где f - натяжение ленты, l - ее длина, l_0 - начальная длина и a - некоторая константа.

   (i) Показать, что внутренняя энергия ленты зависит только от температуры.

   (ii) Лента подвергается обратимому изотермическому растяжению при комнатной температуре $300^\circ\ K$, причем длина изменяется от $l_0 = 1\ m$ до $l = 2\ m$. Принимая

$a = 1.3{\cdot}10^3$ *дин/град*, вычислить работу, произведенную над лентой и поглощенное ей количество теплоты.

(iii) Удельная теплоемкость ленты при постоянной длине равна $C_l = 1.2$ *Дж/град*. Определить конечную температуру ленты при изэнтропийном растяжении рассмотренном в предыдущем примере.

Решения

1. (i) В данном случае должно выполнятся условие $\frac{\partial C_V}{\partial V} = 0$. Поскольку $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$, то рассмотрим
$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V}$$
Поскольку $dE = TdS - PdV$, то
$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$
С другой стороны, из определения свободной энергии $dF = -SdT - PdV$ следует что $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, то есть
$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$
Окончательно, дифференцирование этого равенства по температуре приводит к соотношению
$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$
то есть теплоемкость не зависит от объема если давление является линейной функцией температуры.

(ii)По аналогии с предыдущим примером, из определения энтальпии следует
$$dH = TdS + VdP; \qquad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$
Тогда
$$\frac{\partial C_P}{\partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P}$$
Учитывая что из определения энтальпии следует
$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$
с использованием соотношения Максвелла получаемого из определения свободной энергии Гиббса $dG = -SdT + VdP$,
$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

окончательно приходим к уравнению

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

и для производной от теплоемкости C_P получим

$$\frac{\partial C_P}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial T}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

то есть теплоемкость не зависит от давления если объем системы является линейной функцией температуры.

2. Из полученных в предыдущей задаче уравнений

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\,; \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

в рассматриваемом случае следуют равенства

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{T}{P} \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{T}{V}$$

Тогда полный дифференциал температуры имеет вид

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV = \frac{T}{P}dP + \frac{T}{V}dV$$

или же, разделяя переменные

$$\frac{dT}{T} = \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V}; \qquad PV = CT$$

где C - произвольная константа интегрирования, которую невозможно определить термодинамически.

3. (i) Запишем левую часть рассматриваемого тождества в виде якобиана

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

Учитывая что $C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ и записывая оставшийся детерминант в явном виде, получим

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

Раскрывая скобки и учитывая в первом слагаемом определение теплоемкости C_P, а во втором - тождество Максвелла $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, следующее из определения свободной энергии Гиббса $dG = -SdT + VdP$, получим искомое тождество:

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

(ii) Решение аналогично предыдущей задаче. Запишем левую часть рассматриваемого тождества в виде якобиана

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

Учитывая что $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$, получим

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

Учитывая тождество Максвелла $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, следующее из определения свободной энергии $dF = -SdT - PdV$, получим искомое тождество:

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

4. (i) Учитывая что $dE = TdS - PdV$, выражение в левой части является можно представить как детерминант

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\cdot\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V\partial S}\right)^2 = \frac{\partial(\partial E/\partial V, \partial E/\partial S)}{\partial(V,S)} = \frac{\partial(-P,T)}{\partial(V,S)}$$

Замена переменных приводит это выражение к виду

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

Q.E.D.

(ii) Заметим что

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} = \frac{\partial T}{\partial S} = \frac{T}{C_V}; \qquad \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$$

и доказанное в предыдущем разделе тождество записывается в виде

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

то есть

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

Это означает что адиабатический коэффициент всестороннего сжатия $\alpha_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$ больше чем изотермический коэффициент всестороннего сжатия $\alpha_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$.

5. Термодинамические тождества в рассматриваемом случае записывается как

$$TdS = dE - A = dE - fdl; \qquad dF = -SdT + fdl$$

то есть тождество Максвелла для данной системы есть $\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l$ и $f = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T$. Таким образом, термодинамическое уравнение состояния растягиваемой ленты имеет вид

$$\left(\frac{\partial E}{\partial l}\right)_T = f - T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l$$

Учитывая уравнение состояния

$$f = aT\left[\frac{l}{l_0} - \left(\frac{l_0}{l}\right)^2\right]$$

получим после дифференцирования по температуре

$$\left(\frac{\partial E}{\partial l}\right)_T = 0$$

и, поскольку $\left(\frac{\partial E}{\partial f}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial l}\right)_T\left(\frac{\partial l}{\partial f}\right)_T$, то

$$\left(\frac{\partial E}{\partial f}\right)_T = 0$$

то есть внутренняя энергия ленты может быть функцией только температуры.

(ii) Работа, совершенная при растяжении ленты есть

$$A = \int_1^2 fdl = aT\left[\frac{l^2}{2l_0} + \frac{l_0^2}{l}\right]_{1\ m}^{2\ m} = 3.9\ J$$

Поскольку $\Delta E = 0$, поглощенное тепло есть

$$Q = -A = -3.9\ J = -0.93\ cal$$

(iii) При изэнтропийном процессе работа равна интегралу по изэнтропе

$$A = \int fdl = C_l\Delta T$$

причем, поскольку $dS = 0$, уравнение состояния принимает вид

$$0 = C_l dT - fdl; \qquad C_l\frac{dT}{T} - adl\left(\frac{l}{l_0} - \frac{l_0^2}{l^2}\right) = 0$$

Интегрирование этого выражения приводит к

$$C_l \ln T - a\left(\frac{l^2}{2l_0} - \frac{l_0^2}{l}\right) = \ const$$

что в рассматриваемом случае означает что

$$C_l \ln \frac{T}{T_0} = a\left(\frac{l^2}{2l_0} + \frac{l_0^2}{l}\right)_1^2 = a$$

и окончательно

$$T = T_0 e^{a/C_l} \approx 303,3^\circ\ K$$