3. Фазовые переходы. Неидеальный газ

Актуальная версия листика находится тут (последнее обновление: 6 мая 2023 г.).

Упражнения

Упражнение 1. Соотношения Максвелла
Из равенства смешанных производных термодинамических потенциалов $E = E(S, V)$, $F = F(T, V)$, $H = H(S, p)$, $\Phi = \Phi(T, p)$ получите *соотношения Максвелла*:

1.
$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \tag{1}$$

2.
$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{2}$$

Упражнение 2. Используя соотношения Максвелла из упр. 1, получите

$$dS = \frac{C_V}{T}dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV, \quad dS = \frac{C_p}{T}dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp. \tag{3}$$

Доажите равенства

1.
$$dE = C_V dT + \left(T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right)dV, \tag{4}$$

2.
$$dH = C_p dT + \left(V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right)dp. \tag{5}$$

Задачи

Задача 1. Закон Джоуля
Из упр. 2 следует соотношение

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \tag{6}$$

1. Пользуясь уравнением состояния идеального газа Клапейрона-Менделеева, получите *закон Джоуля*:
$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0. \tag{7}$$

2. Покажите, что для 1 моля газа Ван-дер-Ваальса с уравнением состояния
$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \tag{8}$$
внутренняя энергия увеличивается с увеличением объема:
$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T > 0. \tag{9}$$

Задача 2. Соотношение Майера

1. Выведиете соотношение:
$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \tag{10}$$

2. Пользуясь уравнением состояния 1 моля идеального газа Клапейрона-Менделеева, получите *соотошение Майера*:
$$C_p - C_V = R. \tag{11}$$

3. Неидеальный газ имеет постоянные теплоёмкости C_V и C_p. Покажите, что его уравнение состояния:
$$(C_p - C_V)T = (p + a)(V + b), \tag{12}$$
где a и b – константы. Покажите также, что внутренняя энергия E имеет вид $E = C_V T + f(V)$, найдите $f(V)$ и вычислите энтропию как функцию V и T.

Задача 3. Уравнение Дитеричи
Уравнение Дитеричи состояния газа
$$p = \frac{k_B T}{v - b}\exp\left(-\frac{a}{k_B T v}\right), \tag{13}$$
где $v = \frac{V}{N}$. Найдите критическую точку и вычислите отношение $\frac{p_c v_c}{k_B T_c}$. Вычислите критические показатели β, δ и γ.

Задача 4. Взаимодействующий газ.
Рассмотрим систему из N частиц массы m в объеме V при температуре T. Частицы взаимодействуют через двухчастичный центральный потенциал отталкивания
$$\phi(r) = \phi_0\left(\frac{r_0}{r}\right)^n, \tag{14}$$
где $\phi_0 > 0$, $r_0 > 0$ и $n > 0$.

1. Вычислите статистическую сумму $Z(T,V)$ для этой системы и покажите, что $Z(T,V) = Z_0(T,V)q(TV^{n/3})$, где Z_0 – статистическая сумма идеального газа, а функция $q(x)$ (которую нельзя выразить в замкнутой форме!) зависит от T и V только через $x = TV^{\frac{n}{3}}$.

2. Учитывая результат предыдущей части, покажите, что внутренняя энергия U и давление p связаны соотношением $U = U_0 + \frac{3}{n}(P - P_0)V$, где нижний индекс 0 относится к идеальному газу.

3. Чему равен потенциал $\phi(r)$ при $n \to \infty$? Объясните результат, полученный в предыдущей части, в этом пределе. Он верный?