Семинар 4

Применение термодинамических потенциалов. Преобразования термодинамических функций.

1.3. Коэффициент объемного расширения ртути α при 0 °С и атмосферном давлении равен $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ °С$^{-1}$? Сжимаемость $\beta = 3{,}9 \cdot 10^{-6}$ атм$^{-1}$. Вычислить температурный коэффициент давления λ для ртути.

Решение.

Коэффициент объемного теплового расширения:

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Коэффициент объемной изотерм. сжимаемости:

$$\beta = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

Температурный коэффициент давления:

$$\lambda = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT = 0$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{\alpha}{\beta p_0} = \frac{1{,}8 \cdot 10^{-4}\ {}^\circ C^{-1}}{3{,}9 \cdot 10^{-6}\ атм^{-1} \cdot 1\ атм} = 46{,}1\ {}^\circ C^{-1}$$

10. Уравнение состояния резиновой полосы имеет вид

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

где f – натяжение, $a = 1{,}3\cdot 10^{-2}$ Н/К, l — длина полосы, длина недеформированной полосы $l_0 = 1$ м. Найти изменение свободной энергии резины при её изотермическом растяжении до $l_1 = 2$ м. Температура Т = 300 К.
Ответ: 3,9 Дж

Решение.

f – натяжение (растягивающая сила)

$$\delta A = -f\,dl \Rightarrow dF = -S\,dT + f\,dl \Rightarrow f = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T$$

$$\Delta F = \int_{l_0}^{l_1} f(l)\,dl = aT\int_{l_0}^{l_1}\left(\frac{l}{l_0} - \left(\frac{l_0}{l}\right)^2\right)dl =$$

$$= aT\left(\frac{l_1^2 - l_0^2}{2l_0} - l_0^2\left(\frac{1}{l_0} - \frac{1}{l_1}\right)\right) \approx 3{,}9 \text{ Дж.}$$

11. Определить работу, которую необходимо совершить, чтобы разделить сферическую каплю масла массой $m = 1$ г на капельки диаметром $d = 2 \cdot 10^{-4}$ см, если процесс дробления изотермический. Поверхностное натяжение масла $\sigma = 26$ дин/см, плотность масла $\rho = 0{,}9$ г/см^3. *Ответ*: $8{,}7 \cdot 10^5$ эрг.

Решение.

Работа равна увеличению поверхн. энергии

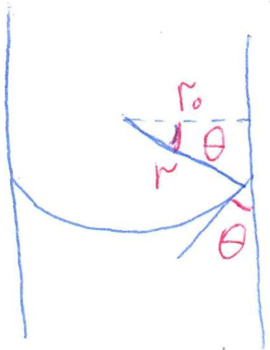
Масса капли: $m_к = \rho \frac{\pi}{6} d^3$

$N = \frac{m}{m_к} = \frac{6m}{\pi \rho d^3}$ – число капель ($N \gg 1$!)

$A = E - E_0 \approx E = \sigma N S_к = \sigma \cdot \frac{6m}{\pi \rho d^3} \cdot \pi d^2 = \frac{6 \sigma m}{\rho d} = 8{,}7 \cdot 10^5$ эрг.

12. На какую высоту поднимается вода между двумя плоскими параллельными пластинами, расстояние между которыми $h = 0{,}1$ мм, если краевой угол смачивания $\theta = 60°$. Поверхностное натяжение воды $\sigma = 73 \cdot 10^{-3}$ Н/м. *Ответ*: 7,5 см.

Решение.



Пусть θ – угол смачивания.

Уравнение Лапласа:

$$\Delta p = \sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) = \frac{\sigma}{r}$$

$$\cos\theta = \frac{r_0}{r} \Rightarrow r = \frac{r_0}{\cos\theta} = \frac{d}{2\cos\theta}$$

$$h = \frac{\Delta p}{\rho g} = \frac{\sigma}{r \rho g} = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{d \rho g} \approx 7{,}5 \text{ см.}$$

5.16. Ртуть, находящуюся при 0 °C и давлении P = 100 атм, расширяют адиабатически и квазистатически до атмосферного давления. Найти изменение температуры ртути в этом процессе, если коэффициент объемного расширения ртути в этих условиях положителен и равен $\alpha = 1{,}81\cdot10^{-4}$ °C^{-1}, удельная теплоемкость ртути c_P = 0,033 кал/(г·°C), плотность ρ = 13,6 г/см^3.

Решение.

(1) Температурный коэффициент расширения

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V_0$$

(2) Соотношение Максвелла

$$d\Phi = -S\,dT + V\,dp \Rightarrow S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

А) $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = 0$ (адиабат. процесс)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = 0$$

Б) $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{T\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \frac{C_p}{T}$

В) $\frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \overset{(2)}{=} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \overset{(1)}{=} \alpha V_0$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{\alpha T V_0}{C_p} = \frac{\alpha T V_0}{m c_p} = \frac{\alpha T}{\rho c_p}$$

$$\Delta T = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S dp = \frac{\alpha T}{\rho c_p}\Delta p \approx -0{,}26\ \text{K}.$$

5.28. При изотермическом сжатии (T = 293 К) одного моля глицерина от давления P_1 = 1 атм до давления P_2 = 11 атм выделяется теплота Q = 10 Дж. При адиабатическом сжатии этого глицерина на те же 10 атм затрачивается работа A = 8,76 мДж. Плотность глицерина ρ = 1,26 г/см^3, молекулярная масса μ = 92 г/моль, $\gamma = C_p/C_v$ = 1,1. Определить по этим данным температурный коэффициент давления глицерина $(\partial P/\partial T)_v$, а также коэффициент теплового расширения α и изотермическую сжимаемость β_T.

Решение.

Некоторые полезные формулы:

(1) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ (Правило Коши)

(2) $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$

(3) $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \gamma \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$

А) $\delta Q = dU + \delta A = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p\,dV =$

$= C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \overset{(1)}{=} C_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \overset{T=const}{=} T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$

Б) $\delta Q = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \overset{(2)}{=} -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp =$

$= -TV_0 \alpha \cdot dp \Rightarrow \alpha = -\frac{Q\rho}{T\mu(p_2 - p_1)} = 4{,}7 \cdot 10^{-4}\ К^{-1}$

В) Работа при адиабатическом сжатии $(S = const)$:

$A = -\int_1^2 p\,dV = -\int_1^2 p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S dp = -\int_1^2 \frac{p\,dp}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S} =$

$\overset{(3)}{=} -\int_1^2 \frac{p\,dp}{\gamma\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = -\frac{\beta_T V}{\gamma}\int_1^2 p\,dp = \frac{\beta_T V}{2\gamma}(p_2^2 - p_1^2) \Rightarrow \beta_T = 2{,}2 \cdot 10^{-10}\ Па^{-1}$

Г) $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \overset{(2)}{=} -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{\alpha}{\beta_T} = 2{,}14 \cdot 10^6\ \frac{Па}{К}$

12.8. Мыльная пленка имеет толщину $h = 10^{-3}$ мм и температуру $T = 300$ К. Вычислить понижение температуры этой пленки, если ее растянуть адиабатически настолько, чтобы площадь пленки удвоилась. Поверхностное натяжение мыльного раствора убывает на 0,15 дин/см при повышении температуры на 1 К.

Решение.

Даны плотность и удельная теплоемкость!

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{S_n}, \quad F = \sigma \cdot S_n$$

$$\Rightarrow U = \left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right)S_n \qquad S_n \text{ — площадь пленки.}$$

$$\delta Q = dU - \sigma dS_n = -T\frac{d\sigma}{dT}dS_n$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{S_n} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial S_n}\right)_T dS_n = C_{S_n}dT + \left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right)dS_n$$

$$\delta Q = dU + \delta A = dU - \sigma dS_n = C_{S_n}dT - T\frac{d\sigma}{dT}dS_n$$

Адиабата: $\delta Q = 0 \Rightarrow$ $\quad dT = \dfrac{2T}{C_{S_n}}\left(\dfrac{d\sigma}{dT}\right)dS_n$

\+ 2 поверхности

$$\Rightarrow \Delta T = \frac{2T_0}{C_{S_n}}\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)\Delta S_n = \frac{2T_0}{c\rho h S_0}\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)\cdot S_0 = \frac{2T_0}{ch\rho}\frac{d\sigma}{dT}$$

$$\rho = 1000\ \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}, \quad c \simeq 4500\ \frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{кг}} \Rightarrow \Delta T = -0{,}02\ \text{К}.$$

5.42. Уравнение состояния теплового излучения, находящегося в замкнутой полости тела, нагретого до температуры T (фотонный газ), может быть записано в виде $\Psi = -AVT^4$, где Ψ – свободная энергия такого «газа», занимающего полость объема V, A — известная константа, равная $\pi^2 k^2/(45h^3c^3) = 2{,}52\cdot 10^{-15}$ г/(см·с^2·К^4), k — константа Больцмана. Найти теплоемкость C_V фотонного газа с давлением $P = 1$ атм, занимающего полость объема $V = 1$ л, и сравнить ее с теплоемкостью $C_V^{ид}$ идеального одноатомного газа с теми же значениями P, V и T.

Решение.

$$F = -AV\cdot T^4$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = AT^4 \Rightarrow T = \left(\frac{p}{A}\right)^{1/4} \approx 1{,}4\cdot 10^5\,К.$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = 4AVT^3$$

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\cdot 4AV\cdot 3T^2 = 12\,AVT^3 =$$

$$= 12\cdot 2{,}52\cdot 10^{-16}\,\frac{кг}{м\cdot с^2\cdot К^4}\cdot 10^{-3}м^3\cdot(1{,}4\cdot 10^5 К)^3 = 8{,}5\cdot 10^{-3}\,\frac{Дж}{К}$$

Идеальный газ:

$$C_V^{ид} = \nu C_V = \frac{pV}{RT}\cdot\frac{3}{2}R = \frac{3}{2}\frac{pV}{T} \approx 10^{-3}\,\frac{Дж}{К}$$

$$!\quad C_V = 12\,AVT^3 = 12\,\frac{pV}{T}$$