

**Применение термодинамических потенциалов.**  
**Преобразования термодинамических функций.**

Задачи: 5.16, 5.28, 12.8, 5.42

**ЗАДАНИЕ: 5.63, 5.40, 12.9, 12.38**

Идея метода состоит в том, что термодинамические потенциалы (ТД), можно выразить через параметры системы, такие как  $P, V, T, S$ . Пользуясь этим можно составить уравнения, необходимые для анализа того или иного явления.

**ПРИМЕР:**

Для закрытой системы основное уравнение ТД имеет вид :  $TdS = dU + PdV$ ;

Оно связывает пять величин:  $T, S, U, P, V$ . Само же состояние простой системы определяется двумя параметрами. Поэтому, выбирая из пяти названных величин две в качестве независимых переменных, мы получаем, что основное уравнение содержит еще три неизвестные функции.

Определение этих трех неизвестных величин упрощается с введением термодинамических потенциалов.

Выразим из основного уравнения :  $dU = TdS - PdV$ .

Приращение внутренней энергии полностью определяется приращением энтропии и приращением объема. Поэтому если в качестве независимых переменных выбрать  $S$  и  $V$ , то для определения других трех переменных нужно знать лишь одно уравнение  $U = U(S, V)$  для внутренней энергии как функции  $S$  и  $V$ .

Зная зависимость  $U(S, V)$  и основное уравнение, простым дифференцированием определяются  $P$  и  $T$ .

Вторые производные позволяют определить теплоемкости  $C_P, C_V$  и модуль упругости. Смешанные производные позволяют установить соотношение между изменением температуры и адиабатическим расширением:

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

Таким образом, внутренняя энергия как функция переменных  $S$  и  $V$ , является характеристической функцией. Ее первые производные определяют термические свойства системы, вторые – калорические свойства системы, смешанные - соотношения между другими свойствами системы. Установление таких связей и составляет содержание метода ТД потенциалов. А  $U(S,V)$  является одним из множества ТД потенциалов.

Выражение для ТД потенциалов, его явный вид, можно найти только для 2-х систем, одной из которых является идеальный газ, другой равновесное излучение, т.к. для них известны и уравнения состояния и внутренняя энергия как функция параметров.

Для всех других систем ТД потенциалы находятся либо из опыта, либо методами статистической физики, и потом с помощью полученных ТД соотношений определяют уравнения состояния и другие свойства.

Для газов ТД функции чаще всего вычисляются методами статистической физики, для жидкостей и твердых тел они обычно находятся экспериментально с помощью калорических определений теплоемкости.

### 1) ТД потенциалы.

1. **Внутренняя энергия:**  $U=Q-A$ .

2. **Энтальпия:**  $H=U+PV$ . При  $P=\text{const}$   $\Delta H = \Delta Q$

3. **Свободная энергия Гельмгольца:**  $F=U-TS$  При  $T=\text{const}$   $\Delta F = \Delta A$ , где  $A$  работа над внешними телами.

4. **Потенциал Гиббса**  $G=H-TS=F+PV=U+PV-TS$ .

### 2) Дифференциалы ТД потенциалов:

Внутренняя энергия:  $dU = \delta Q - \delta A = TdS - PdV$

Энтальпия:  $dH = dU + d(PV) = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP$

Свободная энергия Гельмгольца:  $dA = dU - d(TS) = TdS - PdV - TdS - SdT = -PdV - SdT$

Потенциал Гиббса:  $dG = dH - d(TS) = TdS + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT$

### 3) Соотношения Максвелла для ТД функций.

1.  $\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S.$

2.  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P,$

3.  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$

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

=====

Задача 5.16

**5.16.** Ртуть, находящуюся при  $0^\circ\text{C}$  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  $\alpha = 1,81 \cdot 10^{-4} \text{C}^{-1}$ , удельная теплоемкость ртути  $c_p = 0,033 \text{ кал}/(\text{г} \cdot ^\circ\text{C})$ , плотность  $\rho = 13,6 \text{ г}/\text{см}^3$ .

$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$  - коэффициент объемного расширения;

Процесс адиабатический  $S = \text{const} \Rightarrow$  Надо найти изменение температуры с давлением при постоянном  $S$ .

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S - ?$$

$$1) dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = 0 \Rightarrow$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T}{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P};$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} \left( \frac{T \partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} \left( \frac{\delta Q}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T}$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\alpha V \text{ - Соотношение Максвелла}$$

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

$$\Delta T = \int_{P_1}^{P_2} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \frac{T}{C_P} dP = - \int_{P_1}^{P_2} \frac{\alpha V T}{C_P} dP = - \int_{P_1}^{P_2} \frac{\alpha}{\rho C_P} dP, \text{ т.к. для уд.теплоемкости}$$

$V = 1/\rho;$

$$\Delta T = - \frac{\alpha T}{\rho C_P} \Delta P = -0.26^\circ\text{C};$$

Задача 5.28

**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  $\rho = 1,26$  г/см<sup>3</sup>, молярная масса  $\mu = 92$  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  $\alpha$  и изотермическую сжимаемость  $\beta_T$ .

1) Между представленными коэффициентами существует простое соотношение  $\alpha = -\kappa\beta_T$ , которое можно получить, используя известное соотношение между производными:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -1; \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \Rightarrow$$

$$V\alpha = -\kappa V\beta_T \Rightarrow \alpha = -\kappa\beta_T;$$

2)  $T=\text{const}$  - изотерма;

Надо найти соотношение между  $\delta Q$  и  $\delta P$ ;

$$\delta Q = TdS = d\delta + PdV = dH - VdP;$$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + PdV = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

$$\text{т.к. } T=\text{const} \text{ и } dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP;$$

$$dU = TdS - PdV, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \Rightarrow$$

$$\delta Q = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP = -TV_0\alpha dP$$

$$\Delta Q = -TV_0\alpha\Delta P \Rightarrow$$

$$\alpha = \frac{\Delta Q}{TV_0 \Delta P} = 4.7 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

$$3) \delta Q = 0 - \text{адиабата } S = \text{const};$$

$$A = \int_1^2 P dV = \int_1^2 \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S dP$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \frac{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P} = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \frac{C_V}{C_P} = \frac{1}{\gamma} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = V \beta_T$$

$$A = \frac{V \beta_T}{\gamma} \int_1^2 P dP = \frac{V \beta_T}{2\gamma} (P_2^2 - P_1^2);$$

$$\beta_T = \frac{2\gamma A}{V(P_2^2 - P_1^2)} = 2.2 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1},$$

$$\kappa = -\frac{\alpha}{\beta_T} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ Па/К}$$

### Задача 12.8

**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.

Адиабата  $\delta Q = 0$ ,  $\delta Q = dU + \delta A = C_x dT + q dX = 0$ , где  $C_x$  - теплоемкость и  $q$  - поверхностное натяжение.

$$\Delta T = -\frac{q \Delta X}{C_x};$$

$C_x = C_m = C_\rho V = C_\rho h \Delta X = C_\rho h \cdot X_0$ , где  $C$ -теплоемкость воды и  $\Delta X = 2X_0 - X_0 = X_0$

$$\Delta T = -2q \frac{X_0}{C_\rho h X_0} = -\frac{2q}{C_\rho h}$$

Из условия задачи  $q$  неизвестно, но известна производная  $\frac{d\sigma}{dT} = -0.15$  дин/(см К).

В задаче 12.5\* рассмотрен цикл Карно, в котором рабочем телом является мыльная пленка. В результате найдено соотношение для  $q$  и  $\frac{d\sigma}{dT}$ :

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{q}{T}, \text{ откуда } q = -T \frac{d\sigma}{dT};$$

Подставляя, получим:

$$\Delta T = -\frac{2q}{C_\rho h} = -2 \frac{d\sigma}{dT} \frac{T}{C_\rho h} = -0.02 \text{ К при теплоемкости воды } C=4174 \text{ Дж/(кг К)}.$$

Задача 5.42

**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  $\Psi$  — свободная энергия такого «газа», занимающего полость объема  $V$ ,  $A$  — известная константа, равная  $\pi^2 k^2 / (45 \hbar^3 c^3) = 2,52 \cdot 10^{-15} \text{ г}/(\text{см} \cdot \text{с}^2 \cdot \text{К}^4)$ ,  $k$  — константа Больцмана. Найти теплоемкость  $C_V$  фотонного газа с давлением  $P = 1 \text{ атм}$ , занимающего полость объемом  $V = 1 \text{ л}$ , и сравнить ее с теплоемкостью  $C_V^{ид}$  идеального одноатомного газа с теми же значениями  $P$ ,  $V$  и  $T$ .

$$\delta Q = TdS = dU + PdV, C_V = \frac{\delta Q}{dT} = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V = T \left( \frac{dS}{dT} \right)_V;$$

$$S = - \left( \frac{d\Psi}{dT} \right)_V = 4AVT^3$$

$$C_V = T \left( \frac{dS}{dT} \right)_V = 12AVT^3, T = ?$$

$$P = - \left( \frac{d\Psi}{dV} \right)_T = AT^4, T = \left( \frac{P}{A} \right)^{\frac{1}{4}};$$

$$C_V = 12AVT^3 = 12AV \left( \frac{P}{A} \right)^{\frac{3}{4}}$$

$$C_V = 12A^{\frac{1}{4}} P^{\frac{3}{4}} V = 8.4 \cdot 10^4 \text{ эрг/К};$$

$$C_V^\gamma = 8 \cdot C_V^{ид}$$