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

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

$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$

1) $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = 0 \Rightarrow \frac{dp}{dT} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T} = \frac{C_p}{T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}$

2) $-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \frac{dp}{dT} = -\frac{C_p}{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} = -\frac{C_p}{\alpha T V} = \left\{ \begin{matrix} m = \rho V \\ V = \frac{m}{\rho} \end{matrix} \right\} = -\frac{c_p \rho}{\alpha T m}$ C_p

$\Delta T = \Delta p \cdot \frac{T\alpha}{\rho c_p} \approx 0{,}26°C$

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.

$\left(\frac{\partial T}{\partial \Pi}\right)_{S,V}\left(\frac{\partial \Pi}{\partial S}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\Pi,V} = -1$

$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\Pi} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\Pi} = \frac{C_V}{T}$

$\left(\frac{\partial S}{\partial \Pi}\right)_{T,V}$, $\left\{ \begin{matrix} dF = \sigma d\Pi - S dT \\ -\left(\frac{\partial S}{\partial \Pi}\right)_T = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\Pi \end{matrix} \right.$

$\left(\frac{\partial T}{\partial \Pi}\right)_{S,V}$ — ?

$\left(\frac{\partial T}{\partial \Pi}\right)_{S,V} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial \Pi}\right)_{T,V}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\Pi,V}} = \boxed{\frac{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\Pi}{C_V} T}$

$C_V = c\rho h$

12.9. В сосуде с адиабатическими стенками находится мыльный пузырь радиусом $r = 5$ см. Общее количество воздуха в сосуде и в пузыре $\nu = 0{,}1$ моль, его температура $T = 290$ К (предполагается, что она одинакова внутри и вне пузыря). При этой температуре поверхностное натяжение $\sigma = 70$ дин/см, $d\sigma/dT = -0{,}15$ дин/(см · К). Как изменится температура воздуха в сосуде, если пузырь лопнет? Теплоемкостью образовавшихся капелек пренебречь.

$U_1 = \frac{3}{2}\nu k T_1 + \Pi\left(\sigma - T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\Pi\right)$

$U_2 = \frac{3}{2}\nu R T_2$

$\Delta T = \frac{2}{3}\frac{1}{\nu k}\Pi\left(\sigma - T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\Pi\right)$

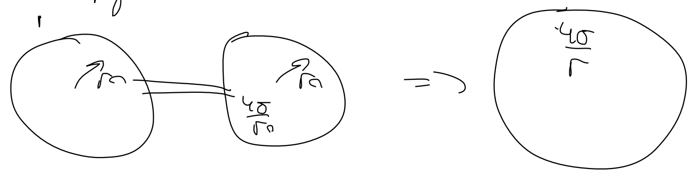
12.38. В вакуумной камере на двух концах трубки находятся два почти одинаковых по размеру масляных пузыря, наполненных воздухом. В начальный момент трубка перекрыта краном. Что произойдет после открытия крана? Считая процесс изотермическим, вычислить,

341

на сколько изменится суммарная энтропия газа. Начальные радиусы пузырей $r_0 = 5$ см. Поверхностное натяжение масла $\sigma = 30$ дин/см. Температура $T = 300$ К.

1) Один пузырь схлопнется

2)



1) $\frac{4\sigma}{r_0} \cdot 2 \cdot r_0^3 = \frac{4\sigma}{r} \cdot r^3 \Rightarrow 2r_0^2 = r^2 \Rightarrow \frac{r}{r_0} = \sqrt{2} \Rightarrow \frac{V}{V_0} = \frac{2^{3/2}}{2} = \sqrt{2}$

2) $\Delta S = \nu R \ln 2V_0 - \nu R \ln V = \nu R \ln \frac{V}{2V_0} = \frac{\nu R}{2} \ln 2$

Т-4. (2019) В одной из теоретических моделей теплоёмкость C_V кристалла при низких температурах равна $C_V = aVT^3$, где V — объём кристалла, a — постоянная величина. Изотермический модуль всестороннего сжатия кристалла равен K. Найдите разность теплоёмкостей $C_P - C_V$ кристалла как функцию его объёма и температуры.

Ответ: $a^2VT^7/9K$.

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

2) $C_p - C_V = -T\frac{(\partial V/\partial T)_p^2}{(\partial V/\partial p)_T} = +T \cdot \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T^2}{kV} = \frac{\alpha^2 V T^7}{9K}$

3) $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \alpha V T^2 \Rightarrow S = \frac{\alpha V T^3}{3} + C(V) \ominus$ | $T \to 0$ $S \to 0$ $C(V) = 0$

$\ominus \frac{\alpha V T^3}{3} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\alpha T^3}{3}$

5.63. При адиабатическом сжатии серебра на $\Delta V/V = 0{,}01$ его температура возрастает на $\Delta T/T = 0{,}028$. Определить коэффициент изотермической сжимаемости $\beta_т$ серебра, если температурный коэффициент объемного расширения $\alpha = 5{,}7 \cdot 10^{-5}$ К$^{-1}$, удельная теплоемкость серебра $c_V = 0{,}23$ Дж/(г · К), плотность $\rho = 10{,}5$ г/см^3.

1) $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ $\quad \beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ — ?

$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ $\quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \cdot \frac{T}{V} = k \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{T}{V} \cdot \frac{1}{k}$

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

$-\frac{C_V}{\cancel{T}} \cdot \frac{1}{k} \cdot \frac{\cancel{T}}{V} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

$\left(\frac{\partial V}{\cdot}\right)\left(\frac{\partial T}{\cdot}\right)\left(\frac{\partial p}{\cdot}\right) = -1$ $\quad kV$ $\quad \frac{k \cdot \frac{m}{\rho}}{} = -\frac{\alpha k}{}$

$-\frac{?}{T}\cdot\frac{?}{k}V$ ...

3) $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=-1$

$\alpha V\cdot\left(-\frac{kV}{c_V}\right)=-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=\beta_T V \Rightarrow \beta_T=-\alpha\cdot\frac{kV}{c_V}=-\alpha\cdot\frac{k\cdot\frac{m}{\rho}}{c_V}=\boxed{-\frac{\alpha k}{\rho c_V}}$

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^3, 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 α и изотермическую сжимаемость β_T.

?

1) $\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ $\qquad dQ=TdS=dU+pdV$

Теория по 4 неделе:
- Соотношения Максвелла
- Вывод уравнения Лапласа
- Связь внутренней энергии и свободной энергии для плёнки
- 5.62; 5.76; 12.29

5.62. Для некоторой материи термодинамический потенциал Гиббса Φ тождественно равен нулю, а ее энтропия, нормированная определенным выбором начала отсчета, равна $S=4PV/T$ (здесь P, V, T — давление, объем и температура определенного количества этой материи соответственно). Найти выражение для внутренней энергии и уравнение состояния для этой материи. Что это за материя?

1) $G=U+pV-TS=0\Rightarrow U=TS-pV=T\cdot\frac{4pV}{T}-pV=3pV$

$U=3pV$

2) $G=0\Rightarrow dG=0$: $0=Vdp-SdT=Vdp-\frac{4pV}{T}dT\Rightarrow\frac{dp}{p}=4\frac{dT}{T}\Rightarrow\ln p=\ln T^4+\ln\alpha\Rightarrow\boxed{p=\alpha T^4}$

3) $U=3\alpha T^4V$

$p=\alpha T^4$ //

5.76. Свободная энергия некоторой системы задается выражением $\Psi(V,T)=-cT\ln T+fT-\frac{a}{V}-RT\ln(V-b)+\Psi_0$, где a, b, c, f, Ψ_0 — постоянные. Выразить внутреннюю энергию U как функцию объема V и температуры T и определить физический смысл констант a, b, c.

$\psi=U-TS\Rightarrow U=\psi+TS$

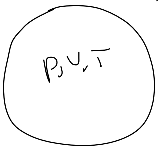
$S=-\left(\frac{\partial\psi}{\partial T}\right)_V=-(-c\ln T-c+f-R\ln(V-b))=c\ln T-c-f+R\ln(V-b)$

$p=-\left(\frac{\partial\psi}{\partial V}\right)_T=RT\frac{1}{V-b}-\frac{a}{V^2}=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}$

$U=-cT\cancel{\ln T}+\cancel{fT}-\frac{a}{V}-RT\cancel{\ln(V-b)}+\psi_0+cT\cancel{\ln T}-cT-\cancel{fT}+RT\cancel{\ln(V-b)}=-\frac{a}{V}-cT+\psi_0$

Это газ Вандер-Ваальса.

12.29. В вакуумную камеру помещен масляный пузырь, внутри которого находится идеальный одноатомный газ. Газ внутри пузыря нагревают. Найти молярную теплоемкость C газа в этом процессе. Зависимостью поверхностного натяжения от температуры пренебречь.



1) $p = \frac{4\sigma}{r}$

2) $V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{4\sigma}{p}\right)^3$

$p^3 V = const \Rightarrow pV^{\frac{1}{3}} = const \Rightarrow n = \frac{1}{3} = \frac{C - C_p}{C - C_V} \Rightarrow 3C - 3C_p = C - C_V$

$\boxed{C = \frac{3C_p - C_V}{2}}$