§ 5. Термодинамические потенциалы

5.1. Исходя из второго начала термодинамики, показать, что внутренняя энергия данной массы идеального газа не зависит от его объема, а является функцией только температуры (закон Джоуля).

5.2. Исходя из второго начала термодинамики, показать, что энтальпия данной массы идеального газа не зависит от его давления, а является функцией только температуры.

5.3. Найти общий вид уравнения состояния вещества, теплоемкость Су которого не зависит от объема, а зависит только от температуры.

5.4. Найти общий вид уравнения состояния вещества, теплоемкость СР которого не зависит от давления, а зависит только от температуры.

5.5. При 25 °С объем одного моля воды (в см3) для давлений от 0 до 1000 атм определяется уравнением

V=a + bP + сР2, причем в этом интервале давлений

где коэффициенты а = 18,066, b = -7,15-КГ4, с = 4,6-10~8, а = 4,5-10~3, р = 1,4- КГ6. Определить работу А, необходимую для сжатия моля воды от 0 до 1000 атм при 25 °С, и найти приращение ее внутренней энергии А(/.

5.6. Пользуясь условием, что дифференциальное выражение Х(х, у) dx-h У(х, у) dy есть полный дифференциал, доказать, что элементарная работа ЬА не может быть полным дифференциалом.

5.7. Доказать, что если внутренняя энергия физически однородного тела не зависит от его объема, а зависит только от температуры, то она не зависит и от давления. То же справедливо и для энтальпии.

5.8. Как доказывается в термодинамике, необходимыми условиями стабильности физически однородного и изотропного вещества являются

(JS)r<°.

Используя их, показать, что для любого вещества СР > 0, причем С р > Су.

5.9. Пользуясь методом термодинамических потенциалов, найти термодинамические производные

5.10. Доказать соотношение

/атЛ =\_Z\_ (дР\ \9У) S <V \\*T)v

5.11. Известно уравнение состояния физически однородного и изотропного вещества. Найти разность теплосмкостей Ср — Су для этого вещества.

5.12. Выразить разность удельных теплоемкостей сР — cv физически однородного и изотропного вещества через температурный коэффициент расширения а = , изотермический модуль всестороннего сжатия К = —V и плотность вещества р.

5.13. Найти разность удельных теплоемкостей Ср — Су для воды и ртути при t = 0°C (Г = 273,15 К). Для воды а = -6,10-Ю-5 К"1, АГ = 2• 109 Н/м2, р = 103 кг/м3. Для ртути сР = 140 Дж/(кг- К), а = 1,81 1(Г4 К"1, К = 2,6- 10i0 Н/м2, р= 13,6 кг/м3. В чем причина малой разности сР — су для воды (см. задачу 5.12)?

5.14! Физически однородное и изотропное вещество расширяется (или сжимается) адиабатически и квазистати чески от давления Р j до давления Рг. Найти изменение его температуры Т2 — Т{ в этом процессе.

5.15. Воду, находящуюся при 0 °С и давлении Р= 100 атм, расширяют адиабатически и квазистатически до атмосферного давления. Найти изменение температуры воды в этом процессе, если коэффициент объемного расширения воды в этих условиях отрицателен: а = —6,1 • 10~5 °С"'.

5.16. Ртуть, находящуюся при О °С и давлении Р = 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 а = 1,81 • 10~4 °С\_|, удельная теплоемкость ртути ср = 0,033 кал/(г 'С), плотность р = 13,6 г/см3.

5.17. Железная проволока радиуса г= 1 мм квазистатически и адиабатически нагружается при температуре Г = 273 К. Начальное значение растягивающей силы равно нулю, конечное F=10H. Определить изменение температуры проволоки AT. Коэффициент линейного расширения железа ал = 1,2-10~5 6С-1, удельная теплоемкость железа с = 0,44 Дж/(г °С), плотность р = 7,9 г/см3.

5.18. Серебряная проволока диаметром d= 1 мм адиабатически нагружается при комнатной температуре силой F = 10 Н. Полагая, что удельная теплоемкость серебра с = 0,234 Дж/(г-К), плотность р= 10 г/см3, а линейный коэффициент теплового расширения ал = 1,9 • 10~5 К~!, определить изменение температуры проволоки.

5.19. Изобарическое нагревание моля жидкости от 27 °С до 29 °С увеличивает ее объем на 0,1 см3; последующее изотермическое повышение давления на 20 кг/см2 возвращает объем к исходному значению. По этим данным найти разность молярных теплоемкостей Ср — Су, считая, что объем в указанных выше пределах линейно меняется с давлением и температурой. Найти также изменение энтропии жидкости на изотермической стадии процесса.

5.20. При адиабатическом сжатии ртути на 100 атм ее объем уменьшился на 0,035%. Вычислить по этим данным отношение теплоемкостей Ср/Су, если изотермическая сжимаемость ртути

= 3,910-" па-.

5.21. Коэффициент объемного расширения воды при 4 °С меняет знак, будучи при 0°С < t < 4°С величиной отрицательной. Доказать, что в этом интервале температур вода при адиабатическом сжатии охлаждается, а не нагревается, подобно многим другим жидкостям и всем газам.

5.22. Килограмм ртути сжимают изотермически при температуре Т = 300 К, повышая давление от 0 до Р = 10 атм. Найти работу А, совершенную над ртутью, и количество тепла £), полученное ею, если изотермический коэффициент сжимаемости ртути = 4 • 10'6 атм"1, а коэффициент теплового расширения а = 2-10~4 К""1. Плотность ртути р = 13,6 г/см3.

5.23. При адиабатическом сжатии жидкости относительное изменение объема равно 0,1 %, а температура поднимается на 1 К. Найти по этим данным Cp/CV, если коэффициент теплового расширения жидкости а = 10 4 К-1. На сколько при этом изменилось давление в жидкости, если ее изотермический коэффициент сжимаемости pr= 10"4 атм"1?

5.24. В стальной оболочке находится вода при температуре t0 = О °С и давлении Р = 1000 атм. Оболочка вдруг теряет жесткость и давление воды адиабатически быстро падает до 1 атм. Найти конечную температуру tK воды. Теплоемкостью оболочки пренебречь. Плотность воды имеет максимум при температуре tM = 4 "С, причем разность плотностей при 4 "С и 0 °С Ар = 0,13 мг/см3.

5.25! Из опыта известно, что резиновый жгут удлиняется при охлаждении (если его натяжение остается постоянным). Пользуясь этим, доказать, что жгут нагреется, если его адиабатически растянуть.

5.26. Из измерений найдено, что натяжение резинового жгута определяется выражением х = А(1)Т, где Т — абсолютная температура, а функция А(1) зависит только от длины жгута (А > 0). Показать, что внутренняя энергия такого жгута U не зависит от его длины, а энтропия при изотермическом увеличении длины уменьшается.

5.27. Некоторое количество воды, взятое при 0,1 °С, помещено под пресс. Цилиндр пресса хорошо теплоизолирован. При сжатии этой воды оказалось, что ее объем уменьшился на 0,5%. Как изменилась температура воды? Известно, что изотермический коэффициент сжатия (сжимаемость) воды в данном температурном диапазоне (Зг = 5-Ю~10 Па"1, а коэффициент теплового расширения воды а = —6 -10~5 К-1.

5.28. При изотермическом сжатии (Т = 293 К) одного моля глицерина от давления Р{ = 1 атм до давления Р2 ~ 11 атм выделяется теплота Q = 10 Дж. При адиабатическом сжатии этого глицерина на те же 10 атм затрачивается работа А = 8,76 мДж. Плотность глицерина р = 1,26 г/см3, молекулярная масса ц = 92 г/моль, Y = CpfCy = 1,1. Определить по этим данным температурный коэффициент давления глицерина (дР/дТ)у, а также коэффициент теплового расширения а и изотермическую сжимаемость рг.

5.29. Модуль Юнга некоторого твердого тела известным образом зависит от температуры: Е = Е(Т). Определить плотность и энергии тела, обусловленной линейной деформацией t = А1/1. Считать, что изотермическая работа г2Е/2 включает в себя как механическую, так и тепловую часть.

5.30. При изотермическом сжатии меди при температуре 273 К существует такое давление Р0) при котором работа, затраченная на увеличение давления на малую величину АЛ<£/><), равна количеству теплоты, выделяющейся при этом сжатии. Определить давление Я0, если в диапазоне давлений [Я0, Р0 + АР] температурный коэффициент объемного расширения а = 4,5-10~5 К"1, изотермический модуль объемного сжатия К= 1,3-1011 Па.

5.31. Определить отношение — С-р/С-у для жидкого лантана La при температуре Т=1250К. При этой температуре скорость звука г>зв = 2 км/с, удельная теплоемкость при постоянном давлении сР = 241 Дж/(кг-К), температурный коэффициент объемного расширения а= 1,02-10""4 К"1.

5.32. Свободная энергия Ч\* одного моля некоторого вещества да-стся выражением Ф =--— In (ATzV2)y где А — некоторая константа. Найти теплоемкость Ср этого вещества.

5.33. Термодинамический потенциал Ф одного моля некоторого

RT AT5

вещества дастся выражением Ф= —In—^"» ГДС л — некоторая

константа. Найти теплоемкость Су этого вещества.

5.34. Уравнение состояния термодинамической системы имеет

5.36. Давление электромагнитного излучения, пребывающего в тепловом равновесии с веществом, дастся формулой: Р=аТ4> где а — известная константа. Определить энергию такого излучения в заданном объеме V.

5.37. Теплоизолированный сосуд разделен тонкой перегородкой на две равные части. В одной части при температуре Т0 находится 1 моль идеального газа, другая откачана до высокого вакуума. Перегородку быстро убирают, и газ заполняет весь объем. Определить изменение свободной энергии газа после установления термодинамического равновесия.

5.38. Один из методов получения очень низких температур основан на использовании зависимости термодинамических величин некоторых веществ (парамагнитных солей) от индукции магнитного поля В. В не слишком сильных полях свободная энергия соли имеет

вид Ч\* = Ф0 — у В2. Определить количество теплоты, поглощаемое

солью при изотермическом размагничивании от поля В = В0 до поля В = 0 при температуре Т.

5.39. Найти изменение энтропии равновесного теплового излучения абсолютно черного тела при расширении объема, занятого излучением, от Vi до У2, при постоянной температуре Т. Давление излучения Р = р/3, где р [эрг/см3] — плотность энергии излучения.

5.40. Найти работу, которую совершает в цикле Карно равновесное тепловое излучение абсолютно черного тела. Давление излучения Р = р/3, где р = <уТ4 — плотность энергии излучения, а сг — известная константа.

5.41. Вселенная, возраст которой f~1010 лет, заполнена равновесным реликтовым излучением с температурой Т & 3 К. Начиная с эпохи, когда температура составляла 3000 К и образовались нейтральные атомы, излучение слабо взаимодействовало с веществом, адиабатически расширяясь вместе со Вселенной. Оценить се возраст к моменту образования нейтральных атомов. Скорость расширения Вселенной считать постоянной.

5.42. Уравнение состояния теплового излучения, находящегося в замкнутой полости тела, нагретого до температуры Т (фотонный газ), может быть записано в виде Ф = —ЛКГ4, где Ф — свободная энергия такого «газа», занимающего полость объема V, А — известная константа, равная n2k2/(A5h3c3) = 2,52- 1(Г15 г/(см-с2-К4), к — константа Больцмана. Найти теплоемкость Су фотонного газа с давлением Р = 1 атм, занимающего полость объема V = 1 л, и сравнить ее с теплоемкостью С"л идеального одноатомного газа с теми же значениями Р} V и Т.

5.43. В условиях предыдущей задачи найти теплоемкость СР и уравнение адиабаты фотонного газа.

5.44. Давление насыщенного водяного пара при температуре 17 °С равно 0,02 атм. Пар занимает объем Юл. Найти изменение свободной энергии ДФ и энтропии AS системы при изотермическом сжатии до объема 5 л. Пар можно считать идеальным газом. Теплота парообразования при этой температуре X = 2460 кДж/кг.

5.45. Теплоемкость процесса, производимого над одним молем метана СН4 при давлении 760 Тор (температура 0°С), оказалась равной —8,4 Дж/(моль К). В результате процесса температура понизилась до —1 °С. Найти совершенную газом работу А и изменения: давления АР, объема AV, энтропии AS, энтальпии А/. Построить приблизительный график процесса (в виде прямолинейного отрезка) на диаграмме Р, V. Метан можно считать идеальным газом.

5.46Г Согласно теории теплоемкостей Дебая, свободная энергия твердого тела при низких температурах выражается формулой

4> = UQ- АТ\

где Uо — внутренняя энергия тела при абсолютном нуле (нулевая энергия), а А — положительный коэффициент, зависящий только от объема V. Пользуясь этой формулой, показать, что при низких температурах отношение коэффициента объемного расширения тела а к теплоемкости Су не зависит от температуры (закон Грюнейзена).

5.47. В процессе Джоуля—Томсона энтальпия газа не изменяется. Пользуясь этим, найти общее термодинамическое выражение для изменения температуры в таком процессе (эффект Джоуля— Томсона).

5.48. Показать, что для идеальных газов эффект Джоуля— Томсона не имеет места (AT = 0).

5.49. В одном из методов получения низких температур используют охлаждение газа при его дросселировании через вентиль (эффект Джоуля—Томсона). В другом методе используют охлаждение газа при его обратимом адиабатическом расширении. Показать, что при одних и тех же начальном Рх и конечном Р2 давлениях (Л > Рг) понижение температуры во втором методе больше, чем в первом.

5.50Г Показать, что в процессе Джоуля—Томсона энтропия газа увеличивается.

5.51. Одним из геологических процессов является просачивание воды сквозь пористые породы из областей с высоким давлением Р = J ООО атм в полости, находящиеся при атмосферном давлении Р0. Оценить долю х испарившейся при этом воды, если начальная ее температура /0 = 90 °С. Теплообменом с горными породами пренебречь, удельную теплоту парообразования А. принять равной 2260 Дж/г.