

# ТЕРМОДИНАМИКА ПЛАНЫ СЕМИНАРСКИХ ЗАНЯТИЙ

## СЕМИНАР № 1.

**Т Е М А :** Уравнения состояния. Калорическое и термические уравнения. Идеальный и реальные газы. Расчёт критических параметров газа Ван-дер-Ваальса. Уравнения в приведённых переменных. Термические коэффициенты.

В этой первой, вводной теме раздела “Первый закон термодинамики” обсуждаются основные понятия, имеющие первостепенное значение при изучении равновесной термодинамики: постулаты термодинамики; внешние и внутренние параметры; число термодинамических степеней свободы; уравнения состояния; понятие простой системы; различные записи уравнений состояния; идеальный и реальные газы.

Краткое содержание: Термодинамика и статистическая физика - разделы теоретической физики, изучающие закономерности теплового движения в макросистемах, т.е. системах, состоящих из достаточно большого, но конечного числа частиц. Хотя объект исследования термодинамики и статистической физики один и тот же - макросистемы, но методы разные.

В основе термодинамического метода исследования лежит принцип непрерывности. Любую равновесную макросистему термодинамика рассматривает как непрерывную среду, характеризующуюся набором равновесных макропараметров.

Опыт и статистический анализ показывают, что *всякая изолированная система с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия, из которого система самопроизвольно выйти не может (первый постулат термодинамики)*. В состоянии термодинамического равновесия все параметры постоянны во времени и в системе нет стационарных потоков за счёт внешних источников.

Термодинамические параметры принято делить на внешние и внутренние. *Внешние* параметры ( $x_1, x_2 \dots, x_n$ ) определяются расположением и свойствами тел, внешних по отношению к системе, и характеризуют систему по отношению к внешней среде (например: объем  $V$ , напряжённость электрического  $E$  или магнитного  $H$  полей). *Внутренние* параметры ( $y_1, y_2 \dots, y_n$ ) определяются распределением и движением частиц, составляющих систему, и характеризуют внутреннее состояние системы (например, давление  $p$ , поляризация  $P$  диэлектрика или намагниченность  $M$  магнетика).

Из свойства транзитивности термодинамического равновесия следует существование специфического внутреннего параметра, имеющего смысл только при равновесии системы - температуры (второй постулат термодинамики). Температура является функцией состояния системы, не зависящей от способа достижения равновесного состояния и имеющей одинаковое значение во всех частях равновесной системы.

Внутренние и внешние параметры связаны. Однако из всех параметров можно выделить независимые. Согласно второму постулату термодинамики, который вводит понятие температуры, совокупность независимых параметров, однозначно

определяющих состояние равновесной системы, составят внешние параметры и температура. Тогда всякий равновесный внутренний параметр  $y_i$  является функцией от внешних параметров и температуры:

$$y_i = y_i(x_1, x_2, \dots, x_n, T).$$

Такая функциональная связь между равновесными внутренними параметрами, внешними параметрами и температурой называется *уравнением состояния*.

Уравнения состояния можно получить экспериментально или теоретически с помощью статистической физики. Если внутренним параметром  $y_i$  является внутренняя энергия  $U$  системы, то уравнение  $U = U(x_1, x_2, \dots, x_n, T)$  называется *калорическим уравнением состояния*. Соответственно свойства, связанные с изменением внутренней энергии системы (например, теплоёмкость  $C_p$ ,  $C_v$ , теплота изотермического расширения  $l$ , теплота изотермического сжатия  $h$ ), называются *калорическими свойствами системы*. Если внутренним параметром  $y_i$  является сопряжённая внешнему параметру  $x_i$  обобщённая сила  $X_i$ , то уравнения  $X_i = X_i(x_1, x_2, \dots, x_n, T)$ , где  $i=1, 2, \dots, n$ , называются *термическими уравнениями состояния*. С помощью этих уравнений вычисляются температура и термические свойства системы.

Общее число уравнений состояния равно числу степеней свободы системы  $s$ . Системы с двумя степенями свободы ( $s=2$ ) называют простыми. Для *простой системы* имеем одно термическое уравнение состояния  $X = X(x, T)$ , и калорическое уравнение  $U = U(x, T)$ .

В роли обобщённой силы  $X$  может выступать:

для газа - давление ( $X = p$ ),

для диэлектрика - поляризация ( $X = P$ ),

для магнетика - намагниченность ( $X = M$ ).

Наиболее известной простой термодинамической системой является идеальный газ, для которого термическим уравнением состояния является уравнение Клапейрона-Менделеева

$$pV = \nu RT,$$

где  $\nu = m/\mu$  - число молей газа ( $m$  - масса газа,  $\mu$  - молярная масса);  $R$  - универсальная газовая постоянная.

Из эмпирического закона Джоуля о независимости внутренней энергии газа от его объёма при постоянной температуре  $(\partial U / \partial V)_T = 0$  следует калорическое уравнение состояния идеального газа:

$$U = U(T) = C_V T + U_0.$$

Для одноатомного идеального газа  $C_V = (3/2)\nu R$ , и калорическое уравнение состояния примет вид

$$U = (3/2)\nu RT + U_0.$$

Для реальных газов эмпирически установлено более 150 термических уравнений состояния. Наиболее распространённым и хорошо передающим способность реальных газов сжиматься является уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT,$$

где "a" - поправка на внутреннее давление газа, определяемое взаимным притяжением молекул, "b" - поправка на объём самих молекул газа.

Соответственно, калорическое уравнение состояния реального газа включает,

кроме кинетической энергии частиц газа ( $C_V T$ ), энергию взаимодействия частиц

$$U = C_V T - a/V + U_0.$$

Невозможность точного учёта взаимодействия между молекулами приводит к неоднозначности термических уравнений состояния реального газа, соответствующих различным степеням приближения. Уравнение Ван-дер-Ваальса является весьма приближённым. Более точными теоретическими уравнениями состояния реального газа являются I и II уравнения Дитеричи, уравнения Бертло, Клаузиуса и др.

Примеры задач.

1). Выразить критические параметры  $p_k$ ,  $V_k$ ,  $T_k$  газа Ван-дер-Ваальса через поправки  $a$  и  $b$ . Вычислить критический коэффициент  $s_k = \frac{RT_k}{p_k V_k}$  для уравнения

Ван-дер-Ваальса и сравнить его со средним экспериментальным значением  $s_{om.} = 3.7$ .  
*Решение.* Изотерма Ван-дер-Ваальса при критических параметрах имеет точку перегиба, а критические параметры удовлетворяют уравнениям  $(\partial p / \partial V)_{T_k} = 0, (\partial^2 p / \partial V^2)_{T_k} = 0$ , а также удовлетворяют уравнению Ван-дер-Ваальса

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT.$$

Дифференцируем уравнение Ван-дер-Ваальса по объёму при постоянной температуре, равной критической:  $-\frac{2a}{V_k^3}(V_k - b) + p_k + \frac{a}{V_k^2} = 0$ .

Преобразуя, получим второе уравнение, связывающее критические параметры:

$$-\frac{a}{V_k^2} + \frac{2ab}{V_k^3} + p_k = 0.$$

Дифференцируя ещё раз по объёму, получим третье уравнение

$$\frac{2a}{V_k^3} - \frac{6ab}{V_k^4} = 0.$$

Теперь имеем три уравнения и три неизвестных. Из последнего уравнения находим  $V_k = 3b$  и подставляем во второе уравнение. Находим  $p_k = a/27b^2$ . Из уравнения Ван-дер-Ваальса находим  $T_k = 8a/27Rb$ . Тогда  $s_k = 8/3 = 2.67$ .

Если критические параметры  $p_k$ ,  $V_k$ ,  $T_k$  зависят от значений  $a$  и  $b$ , т.е. от природы газа, то  $s_k = const$ . Однако полученное значение  $s_k = 2.67$  плохо согласуется с опытным значением  $s_{om} = 3.7$ , т.е. уравнение Ван-дер-Ваальса весьма приближённо.

2). Используя критические параметры как единицы измерения давления, объёма и температуры, получают приведённые переменные  $\varphi = V/V_k$ ,  $\tau = T/T_k$ ,  $\pi = p/p_k$ , являющиеся безразмерными величинами.

Доказать, что для всех газов и жидкостей уравнение Ван-дер-Ваальса может быть представлено в виде следующего приведённого уравнения:

$$(\pi + 3/\varphi^2)(3\varphi - 1) = 8\tau$$

*Примечание.* Приведённые параметры позволяют сравнивать состояние вещества с критическим состоянием, при котором переменные  $\varphi$ ,  $\tau$ ,  $\pi$  равны единице. Приведённое уравнение Ван-дер-Ваальса не содержит никаких постоянных, зависящих от рода вещества. Поэтому для различных газов, подчиняющихся уравнению Ван-дер-Ваальса, изотермы в приведённых переменных совпадают. На этом основан метод термодинамического подобия.

3. Термическое уравнение состояния можно записать в наиболее общей стандартной форме:

$$pV = RT(1 + A/V + B/V^2 + C/V^3 + \dots),$$

где  $A, B, C$  - функции температуры, называемые соответственно первым, вторым и т.д. вириальным коэффициентом, которые учитывают отклонение реального газа от идеальности. Найти значение первого  $A=?$  и второго  $B=?$  вириальных коэффициентов газа Ван-дер-Ваальса и значение температуры Бойля  $T_B=?$ , при которой  $A=0$ , т.е. реальный газ ведёт себя как идеальный.

*Решение.* Преобразуем уравнение Ван-дер-Ваальса  $RT=(p+a/V^2)(V-b)$ , раскрыв скобки и оставив в левой части  $pV$ , соответственно стандартной форме :

$$pV = RT\left(1 + \frac{b}{V-b}\right) - \frac{a}{V},$$

где  $1 + \frac{b}{V-b} = \frac{V}{V-b} = 1/(1 - \frac{b}{V})$  можно разложить в ряд, так как  $b \ll V$ ,

$$\left(1 - \frac{b}{V}\right)^{-1} = 1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots$$

тогда  $pV = RT\left(1 + \frac{b-a/RT}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots\right)$ . Откуда  $A=b - a/RT$ ;  $B=b^2$ . При  $A=0$ , т.е.

$b - a/RT=0$ , получаем значение температуры Бойля:  $T_B = a/Rb$ . Эта температура находится немного выше критической:  $T_k = 8a/27Rb = 8/27 T_B$ .

Домашнее задание: задачи 1.1., 1.2, 1.6, 1.7. При решении задач студент знакомится с уравнениями состояния, предложенными Берглю, Дитеричи, Клаузиусом.

В задаче 1.7. на основе понятия простой системы доказывается соотношения связывающее,  $T, p$  и  $V$ .

## СЕМИНАР № 2

**Т Е М А :** Первый закон термодинамики для 1 моля идеального газа. Первый закон термодинамики для любой простой системы в дифференциальной форме в переменных  $T, V$  и  $T, p$ . Связи калорических и термических свойств.

В данной теме рассматривается основное понятие термодинамики, а именно внутренней энергии термодинамической системы, её связь с работой и теплотой. Обсуждается физический смысл первого закона термодинамики. Вводятся понятия функции состояния и функции процесса. Рассматриваются интегральная и дифференциальная записи первого закона. Показана методика решения задач при определении искомой зависимости в различных переменных.

Краткое содержание: *Работа* - процесс изменения внутренней энергии системы за счёт изменения внешних параметров в условиях адиабатической изоляции системы. Количество энергии  $A$ , переданное системой в процессе совершения работы, равно  $(-\Delta U)_{\mathcal{R}=0}$ . Работа считается положительной ( $A>0$ ), если сама система совершает работу. Для простой системы, подверженной действию термодинамической силы -

давления ( $X=p$ ), под влиянием которой изменяется внешний параметр - объём ( $x=V$ ), элементарная работа называется механической,  $\delta A=pdV$ . Работа сил поверхностного натяжения  $\delta A= - \sigma dS$ , где в качестве силы выступает коэффициент поверхностного натяжения ( $X= -\sigma$ ), под влиянием которого изменяется внешний параметр - поверхность ( $x=S$ ).

*Теплота* - процесс изменения внутренней энергии системы при постоянстве внешних параметров. Количество энергии, переданное системе в процессе теплообмена  $Q$ , равно  $(\Delta U)_{x_i=const}$ . Количество теплоты считается положительным ( $Q>0$ ), если система получает тепло (“эгоистическая” система знаков).

*Работа и теплота* - два разных способа передачи энергии, характеризующие процесс и зависящие от способа проведения процесса. Некоторому состоянию системы не соответствует какое-либо значение  $A$  или  $Q$ , поэтому бессмысленно говорить о запасе теплоты или работы в теле. О теплоте и работе имеет смысл говорить только в связи с процессом перехода системы из одного состояния в другое и только во время процесса, поэтому  $A$ ,  $Q$  - функции процесса;  $\delta A$ ,  $\delta Q$  - неполные дифференциалы.

Накопленный опыт показывает, что при переходе системы из начального состояния 1 в конечное состояние 2 алгебраическая сумма работы и теплоты, получаемая системой от окружающей среды (по Планку - рабочий эквивалент внешних воздействий, равный  $Q-A$ ), не зависит от способа проведения процесса и определяется только состояниями 1 и 2. Это означает, что существует такая величина  $U$ , характеризующая внутреннее состояние системы, изменение которой может быть записано в следующем виде:  $U_2-U_1 = Q - A$ .

Функция  $U$  представляет собой *внутреннюю энергию* системы, т.е. энергию всех видов движения и взаимодействия частиц, составляющих систему.

Термодинамические величины, изменение которых зависит лишь от начального и конечного состояний системы и не зависит от способа проведения процесса, называются *функциями состояния*. С математической точки зрения функции состояния характеризуются тем, что их бесконечно малые изменения - *полные дифференциалы*.

Следовательно, можно дать следующую формулировку первого закона термодинамики: *внутренняя энергия системы является однозначной функцией состояния системы, которая изменяется только под влиянием внешних воздействий.*

Для элементарного процесса соответствующая дифференциальная формулировка первого закона термодинамики в случае замкнутых систем (с постоянным числом частиц) такова:  $dU = \delta Q - \delta A$ .

Для циклических процессов  $\oint dU = 0$  или  $\oint (\delta Q - \delta A) = 0$ . Отсюда следует исторически первая формулировка первого закона термодинамики, данная в 1842-1847 гг. в работах Майера, Дж.Джоуля и Г.Гельмгольца в форме эквивалентности теплоты и работы  $Q=A$  или невозможности вечного двигателя первого рода, т.е. такого периодически действующего устройства, которое бы совершало работу, не заимствуя энергию извне.

Примеры задач.

1) Показать, что элементарная работа для сложной системы  $\delta A = \sum_{i=1}^n X_i dx_i$

не является полным дифференциалом.

*Решение.* По второму постулату термодинамики  $X_i = X_i(x_1, x_2, \dots, x_n, T)$ , поэтому  $\delta A = X_1(x_1, x_2, \dots, x_n, T)dx_1 + \dots + X_n(x_1, x_2, \dots, x_n, T)dx_n$ . Это выражение является дифференциальной формой Пфаффа в полных дифференциалах независимых переменных. Чтобы форма Пфаффа была полной, добавим дифференциал температуры  $dT$  с коэффициентом при  $dT$ , равным нулю.

Если бы выражение для  $\delta A$  было полным дифференциалом, то должно было бы выполняться условие взаимности  $\frac{\partial X_i}{\partial T} = \frac{\partial 0}{\partial x_i} = 0$ , что означало бы независимость обобщённых сил  $X_i$  (например, давления) от температуры, а это противоречит второму постулату термодинамики.

2) Идеальный газ занимает объём  $V_1$  при температуре  $T_1$ . Какую работу совершит газ, если его изобарно при давлении  $p$  нагреть до температуры  $T_2$ ?

*Решение.* Из термического уравнения состояния идеального газа имеем для первого состояния  $pV_1 = (m/\mu)RT_1$ . Соответственно, для второго состояния  $pV_2 = (m/\mu)RT_2$ . Тогда для изобарного перехода  $p\Delta V = (m/\mu)R\Delta T$ . Число молей газа можно выразить через параметры, характеризующие первое состояние  $m/\mu = (pV_1)/RT_1$ . Тогда

$$A = p\Delta V = \frac{m}{\mu}R\Delta T = \frac{pV_1}{RT_1}R\Delta T = \frac{pV_1}{T_1}(T_2 - T_1).$$

3) Записать первый закон термодинамики в дифференциальной форме для 1 моля идеального газа.

*Решение.* Необходимо использовать термическое  $pV=RT$  и калорическое  $(\partial U/\partial V)_T=0$  уравнения состояния идеального газа. Так как  $U=U(T)$ , то  $dU=(\partial U/\partial T)_V dT=C_V dT$  для идеального газа. Следовательно,  $\delta Q=dU+\delta A=C_V dT+(RT/V)dV$  или  $\delta Q=C_V dT+RT d(\ln V)$ .

4). Записать первый закон термодинамики для простой системы в виде дифференциальной формы в полных дифференциалах независимых переменных  $T, V$  и  $T, p$ . Из сравнения получить различные связи термических и калорических свойств.

*Решение.* Если внутренняя энергия системы  $U=U(T, V)$ , то первый закон термодинамики запишется в виде

$$\delta Q = dU + p dV = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV.$$

Выясним смысл коэффициентов при полных дифференциалах независимых переменных. При  $V=const$  получаем  $(\partial U/\partial T)_V = (\delta Q/dT)_V = C_V$  ; при  $T=const$  получаем  $(\partial U/\partial V)_T + p = (\delta Q/dV)_T = l$  . Следовательно, в переменных  $T, V$  первый закон имеет вид  $\delta Q = C_V dT + l dV$ . Аналогично, если  $U=U(T, p)$  и  $V=V(T, p)$ , то  $\delta Q = C_p dT + h dp$  . Теплоёмкости  $C_p$  ,  $C_V$  , теплота изотермического расширения  $l$  и теплота изотермического сжатия  $h$  являются калорическими свойствами системы. Чтобы получить их связь с термическими свойствами, приравняем  $C_V dT + l dV = C_p dT + h dp$  .

**Домашнее задание:** задачи 1.3., 1.9, 1.10, 1.11. При решении данных задач студент повторяет и закрепляет пройденный на семинарском занятии материал. Задача 1.3. - на повторение материала семинара 1; 1.9 - на закрепление понятия функции процесса; 1.10 и 1.1. - расчёт работы для простой системы.

### СЕМИНАР № 3

**Т Е М А:** Расчёт разности теплоёмкостей  $C_p - C_V$ . Зависимость теплоёмкости идеального газа при политропическом процессе от показателя политропы  $n$ . Графическая зависимость.



В данной теме рассматриваются приложения первого закона термодинамики. Термические и калорические свойства системы, их связь. Обсуждается важнейшее понятие термодинамики - теплоёмкости как функции процесса и как функции состояния. Рассматриваются законы Гесса и Кирхгофа, что необходимо в дальнейшем при рассмотрении 3 закона термодинамики. Вводится определение политропического процесса и адиабатического как его частного случая.

Краткое содержание:

Теплоёмкость  $C = \frac{\delta Q}{dT}$  является функцией процесса, так как  $\delta Q$  зависит от

процесса. Теплоёмкости при постоянном объёме  $C_V$  или при постоянном давлении  $C_p$  становятся функциями состояния, так как  $dQ_V = dU$ ;  $dQ_p = dH$  по закону Гесса, где  $H$  - новая функция состояния системы, названная энтальпией,

$$H \equiv U + pV.$$

С помощью закона Гесса, по которому  $Q_V$  и  $Q_p$  становятся функциями состояния, можно получить закон Кирхгофа, согласно которому температурный коэффициент теплового эффекта некоторого процесса, проходящего при  $V = \text{const}$  или  $p = \text{const}$ , равен алгебраической сумме теплоёмкостей всех участников процесса, взятых с их стехиометрическими коэффициентами  $\nu_i$ .

Для простой системы с двумя независимыми переменными имеем

$$C_X - C_x = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_T + X \right] \left( \frac{dx}{dT} \right)_X.$$

Теплотой изотермического изменения какого-либо внешнего параметра  $x_j$  системы называется количество теплоты, необходимое для увеличения этого параметра на единицу при постоянной температуре и других внешних параметрах:

Выбирая различные независимые переменные, можно с помощью первого закона термодинамики получить ещё несколько выражений, связывающих термические свойства ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) с теплоёмкостями и скрытыми теплотами.

Политропическим процессом называется процесс при постоянной теплоёмкости  $C = \text{const}$ . Частным случаем политропического процесса является адиабатический процесс ( $C = 0$ ). Уравнения таких процессов можно получить с помощью первого закона и калорического уравнения состояния системы.

Откуда получаем уравнение политропы в переменных  $T$ ,  $x$ :

$$dT + \frac{C_X - C_x}{C_x - C} \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_X dx = 0.$$

С помощью уравнения состояния  $T = T(X, x)$ , расписав  $dT$  в предыдущем уравнении, получим дифференциальное уравнение политропы в переменных  $X$ ,  $x$ :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)dX + \frac{C_x - C}{C_x - C}\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)dx = 0,$$

где  $\frac{C_x - C}{C_x - C} = n$  - показатель политропы. При  $C=0$  получаем  $n=C_x/C_x = \gamma$  - показатель адиабаты и соответственно - уравнение адиабаты.

Примеры задач:

1) Показать, что система с отрицательной теплоёмкостью  $C_V < 0$  или  $C_p < 0$  не может находиться в состоянии устойчивого равновесия. Что означает  $C < 0$  с точки зрения первого закона термодинамики?

*Решение.* Если к системе с отрицательной теплоёмкостью  $C_V \equiv (\delta Q/dT)_V < 0$  подвести элементарное количество теплоты  $\delta Q > 0$ , то температура системы должна понизиться ( $dT < 0$ ) по сравнению с окружающей средой. В результате возникает новый поток тепла от среды к системе, что в первую очередь приводит к дальнейшему понижению температуры тела, а следовательно, к дальнейшему увеличению притока тепла и т.д. Таким образом, малое внешнее воздействие  $\delta Q$  вызывает всё большее отклонение системы от равновесия, т.е. при  $C_V < 0$  устойчивое равновесие системы невозможно.

С точки зрения первого закона термодинамики, при отрицательной теплоёмкости системы совершаемая системой работа должна быть больше, чем подводимая к системе теплота.

2) Получить уравнение политропы идеального газа в переменных  $p, V$ .

*Решение.* Воспользуемся дифференциальным уравнением политропы для простой системы и выбрав в качестве термодинамической силы  $X$  - давление, а соответствующего внешнего параметра  $x$  - объём:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{C_p - C}{C_V - C}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0.$$

Из термического уравнения состояния 1 моля идеального газа  $pV = RT$  находим

$$(\partial T/\partial p)_V = V/R; (\partial T/\partial V)_p = p/R. \text{ Вводя показатель политропы } n = \frac{C_p - C}{C_V - C}, \text{ получим}$$

$$\frac{V}{R}dp + n\frac{p}{R}dV = 0 \rightarrow \frac{dp}{p} + n\frac{dV}{V} = 0.$$

После интегрирования получаем  $pV^n = const.$

3) Проанализировать зависимость теплоёмкости идеального газа при политропическом процессе от показателя политропы. Представить графически

зависимость  $C(n)$ .

*Решение.* Из определения показателя политропы  $n = \frac{C_p - C}{C_v - C}$  выразим  $C$  как

функцию  $n$ :  $(n-1)C = nC_v - C_p$ . Вводя показатель адиабаты  $\gamma = C_p / C_v$ , получим:

$$C = C_v \frac{n - \gamma}{n - 1}.$$

Проанализируем и представим графически полученную зависимость. При  $n=0$  получим  $C=C_p$ , ставим при этом соответствующую точку на графике. При  $n=1$   $C=\pm\infty$ . Причём, при  $n<1$   $C>1$ , так как  $\gamma=C_p/C_v>1$ . Если же  $1<n<\gamma$ , то  $C<0$ . При  $n=\gamma$   $C=0$  (адиабата). При  $n=\pm\infty$   $C=C_v$ . Соединяя полученные точки, строим график  $C(n)$ .

4) Процесс расширения идеального двухатомного газа происходит по политропе с показателем  $n=1.32$ . Найти соотношение между совершённой газом работой и поглощённым теплом и другие особенности данного политропического процесса.

*Решение.* Имеем соотношение  $\frac{C}{C_v} = \frac{n - \gamma}{n - 1}$ , где  $\gamma = C_p / C_v = 7/5 = 1.4$  для

двухатомного газа. Тогда  $C/C_v = -0.08 / 0.32 = -1.4$ . С другой стороны, для идеального газа  $\Delta U = C_v \Delta T$ ;  $Q = C \Delta T$ , откуда  $C/C_v = Q/\Delta U = -1/4$ . Следовательно,  $-\Delta U = 4Q$ , т.е. убыль внутренней энергии в 4 раза больше подведённого тепла. С помощью первого закона термодинамики определим работу, совершаемую газом при этом политропическом процессе:  $A = Q - \Delta U = Q + 4Q = 5Q$ , т.е. эта работа в 5 раз больше подведённого тепла. Так как показатель политропы  $1 < n < \gamma$ , то  $C < 0$ , т.е. при подведении тепла температура и внутренняя энергия газа уменьшаются.

**Домашнее задание:** Задачи 1.20, 1.21, 1.23, 1.24. Данные задачи позволяют студенту закрепить пройденный материал на примере решения простых систем (идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса).

## СЕМИНАР 4

**Т Е М А :** Рассмотрение особенностей политропических процессов. Исследование графической зависимости адиабатических и изотермических процессов. Расчёт уравнения адиабаты идеального парамагнетика.

Данное занятие является итоговым по изучению первого закона термодинамики. Показывается, как формулы, которые были выведены на примере идеального газа, могут быть использованы при соответствующих изменениях переменных для любой другой простой системы, например, идеального парамагнетика.

Кроме того, на данном занятии рассматривается графическая зависимость изотермического и адиабатического процессов, что является подготовительным этапом при рассмотрении 2 закона термодинамики.

Примеры задач:

1) Доказать, что отношение модулей упругости  $\varepsilon_{ad} / \varepsilon_\gamma$  однородного вещества при адиабатическом и изотермическом процессах равно  $\gamma$ , где  $\gamma = C_p / C_v$ .

*Решение.* В случае адиабаты для простой системы, находящейся под действием силы всестороннего давления ( $X=p$ ,  $x=V$ ), имеем следующее выражение:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp - \frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0. \quad \text{Откуда, введя } \gamma, \text{ получим} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{ad} = -\gamma \frac{(\partial T / \partial V)_p}{(\partial T / \partial p)_V}.$$

Записав термическое уравнение состояния  $T=T(p, V)$  в дифференциальном виде в случае изотермического процесса ( $dT=0$ ) получаем

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

По определению изотермического модуля упругости и, соответствующего

$$\text{адиабатического модуля упругости, имеем} \quad \frac{\xi_{ad}}{\xi_T} = \frac{(\partial p / \partial V)_{ad}}{(\partial p / \partial V)_T} = \gamma.$$

2) Написать выражение первого закона термодинамики для единицы объёма непроводящего диэлектрика, помещённого во внешнее постоянное однородное электрическое поле (например, между пластинами конденсатора), предполагая диэлектрик изотропным (т.е. векторы напряжённости электрического поля  $\vec{E}$  и вектор индукции  $\vec{D}$  параллельны в каждой точке), а удельный объём диэлектрика постоянным.

*Решение.* Из физических соображений (определение потенциала и других известных соотношений электродинамики) можно показать, что элементарная работа на единицу объёма диэлектрика, совершаемая при движении зарядов, создающих поле в диэлектрике, может быть записано в виде  $\delta A = - (1/4\pi) E dD$ . Величина  $D$ , выступающая в данном случае в качестве внешнего параметра, не является таковым для самого диэлектрика. В выражении первого закона термодинамики  $\delta Q = dU_{полн} - (1/4\pi) E dD$  полная энергия включает собственную внутреннюю энергию диэлектрика и энергию электрического поля в вакууме  $U_{полн} = U_c + (E^2 / 8\pi)$ .

Покажем, что выражение для работы может состоять из двух частей, если ввести поляризацию  $P$  ( $D = E + 4\pi P$ ):

$$\delta A = - (1/4\pi) E dD = - (1/4\pi) E (dE + 4\pi dP) = -d (E^2 / 8\pi) - EdP,$$

где последнее выражение  $- EdP$  представляет собой элементарную работу чистой поляризации диэлектрика. После преобразования получим:

$$\delta Q = dU_c + d (E^2 / 8\pi) - d (E^2 / 8\pi) - EdP.$$

Следовательно, первый закон термодинамики для диэлектрика во внешнем электрическом поле можно записать, пренебрегая изменением объёма диэлектрика, в

виде

$\delta Q = dU_c - EdP$ , где всё относится к самому диэлектрику,  $U_c$  - собственная внутренняя энергия диэлектрика.

3) Теплота реакции, протекающей при постоянном объёме  $Q_V$  или при постоянном давлении  $Q_p$ , зависит от температуры. Определить температурные коэффициенты  $dQ_V/dT$  и  $dQ_p/dT$  (закон Кирхгофа) с помощью первого закона термодинамики или закона Гесса.

*Решение.* При  $V=const$  по первому закону  $dQ_V = dU$ , если отсутствуют другие виды работ, т.е.  $A_{немех} = 0$ . При  $p=const$  можно добавить в правую часть дифференциальной формулировки первого закона термодинамики выражение  $Vdp = 0$ .

Тогда получим  $dQ_p = dU + pdV + Vdp$  или  $dQ_p = dU + d(pV) = d(U + pV) = dH$ . Итак, согласно закону Гесса,  $Q_V = U_2 - U_1$ ,  $Q_p = H_2 - H_1$ , т.е. тепловые эффекты  $Q_V$  и  $Q_p$  при переходе системы из первого состояния во второе не зависят от промежуточных состояний, а определяются лишь начальным и конечным состояниями реагирующих веществ (закон постоянства суммы тепла). Дифференцируя закон Гесса по температуре, получаем уравнения Кирхгофа:

$$\frac{dQ_V}{dT} = \left( \frac{\partial U_2}{\partial T} \right)_V - \left( \frac{\partial U_1}{\partial T} \right)_V = (C_V)_2 - (C_V)_1,$$

$$\frac{dQ_p}{dT} = \left( \frac{\partial H_2}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial H_1}{\partial T} \right)_p = (C_p)_2 - (C_p)_1.$$

Итак, согласно уравнениям Кирхгофа, температурные коэффициенты тепловых эффектов  $Q_V$  или  $Q_p$  равны разности соответствующих суммарных теплоёмкостей  $C_V$  или  $C_p$  конечного и начального состояний системы.

Домашнее задание: задачи 1.26, 1.32, 1.33.

#### Контрольные вопросы

1. Какие системы изучает термодинамика?
2. В чём особенности термодинамического метода исследования?
3. Сформулировать первый и второй постулаты термодинамики.
4. Привести примеры внутренних и внешних термодинамических параметров.
5. Дать определение и привести примеры интенсивных и экстенсивных термодинамических параметров, назовите их основные свойства.
6. Назвать известные Вам изопроцессы.
7. Что такое идеальный газ?
8. Что понимается под изолированной системой? адиабатически изолированной системой? открытой системой?
9. Что такое квазистатический процесс? Почему он называется равновесным?
10. Что называется состоянием термодинамического равновесия системы? стационарным равновесием?
11. Как записывается работа в термодинамике для простой системы? для сложной системы?
12. Что называется термическим и калорическим уравнением состояния?

Записать их для простой системы, для сложной системы?

13. Записать термическое и калорическое уравнения состояния для идеального и реального газов.

14. Почему существует множество термических уравнений состояния реального газа (уравнение Ван-дер-Ваальса, Бертло, Клаузиуса, Дитеричи и др.)? Чем они различаются?

15. Записать уравнение состояния реального газа в наиболее общей вириальной форме.

16. Что называется термическими и калорическими свойствами системы? Перечислить их.

17. Дать определение понятий внутренней энергии, теплоты, работы.

18. Какие существуют два основных способа преобразования внутренней энергии системы? В чём их различие?

19. Почему бессмысленно говорить о запасе теплоты или работы в теле?

20. Как доказать, что количество теплоты или работы - функции процесса, а не состояния системы?

21. В чём различие между функцией процесса и функцией состояния с физической и математической точки зрения?

22. Дать дифференциальную, интегральную и словесную формулировки первого закона термодинамики.

23. В каких частных случаях работа и теплота могут стать функциями состояния? Почему?

24. Может ли идеальный газ изотермически расширяться без сообщения теплоты извне?

25. Как изменяется температура идеального газа в процессе квазистатического адиабатического расширения? адиабатического сжатия?

26. Одну и ту же массу идеального газа нагревают на  $1^\circ \text{C}$  при  $V = \text{const}$ , затем - при  $p = \text{const}$ . В каком случае требуется большее количество теплоты и почему?

27. Что такое теплоёмкость системы? теплота изотермического расширения (сжатия)? Получить выражения для них с помощью первого закона термодинамики.

28. Является ли теплоёмкость системы в общем случае функцией состояния? Являются ли  $C_p$  и  $C_V$  функциями состояния?

29. Может ли теплоёмкость  $C_p$  или  $C_V$  иметь отрицательное значение? Что означает  $C < 0$ ? Может ли при этом система находиться в состоянии устойчивого равновесия?

30. При каком условии возможно и возможно ли вообще равенство  $C_p = C_V$ ?

31. Что такое политропический процесс? Какие частные случаи политропических процессов Вы знаете? Чему равен показатель политропического процесса  $n$  в различных частных случаях?

32. Сформулируйте законы Гесса и Кирхгофа. Получить их с помощью первый закон термодинамики.

## СЕМИНАР 5

**Т Е М А :** Словесные формулировки второго начала термодинамики. Эквивалентность формулировок Клаузиуса и Томсона. Вывод принципа Каратеодори из принципа Томсона.

Данное семинарское занятие посвящено рассмотрению словесных формулировок 2 закона термодинамики. Каждая формулировка (всего рассматривается 4) показывает, что не учитывается в первом законе. Таким образом вводятся понятия необратимости процесса, разница в понятиях теплоты и работы. На основе словесной формулировки Каратеодори вводится понятие энтропии и даётся математическая запись 2 закона термодинамики.

Краткое содержание: **Второй закон термодинамики является эмпирическим законом, поэтому его можно сформулировать различными эквивалентными способами. Приведём важнейшие формулировки.**

1. *Теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более горячему (формулировка Клаузиуса).* Будем называть изменение состояния системы (если процесс не замкнутый) или изменение термодинамического состояния окружающей среды при круговом (циклическом) процессе компенсацией. Таким образом, Клаузиус утверждает, что без компенсации тепло нельзя перевести от менее нагретого тела к более нагретому.

2. *Невозможно перевести теплоту в работу без компенсации (формулировка Томсона).*

3. *Невозможно создать вечный двигатель второго рода (формулировка Оствальда).*

4. *Принцип адиабатической недостижимости: вблизи любого термически равновесного состояния термически однородной системы существует другое состояние, которое как угодно мало отличается от первого, но никогда не может быть достигнуто из него адиабатически обратимым путём (формулировка Каратеодори).*

Процесс перехода системы из исходного состояния 1 в конечное состояние 2 называется обратимым, если возвращение системы в исходное состояние можно осуществить без каких-либо изменений в окружении (без компенсации). Процесс же перехода системы из состояния 1 в состояние 2 называется необратимым, если обратный переход системы из 2 в 1 невозможно осуществить без компенсации.

Словесные формулировки второго закона термодинамики приводят к заключению, что у всякой системы существует новая аддитивная функция состояния, энтропия  $S$ , изменение которой в равновесном процессе определяется выражением

$$\frac{\delta Q}{T} = dS$$

Если процесс, совершаемый системой, является необратимым, то изменение энтропии определяется выражением

$$dS > \frac{\delta Q}{T} .$$

Объединяя эти выражения с уравнением первого закона термодинамики  $\delta Q = dU + \sum X_i dx_i$ , получим выражение основное уравнение термодинамики  $TdS \geq dU + \sum X_i dx_i$ , где равенство относится к равновесным процессам, а неравенство соответствует процессам необратимым.

Примеры задач:

1) Получить выражение для энтропии одного моля идеального газа, когда молярная теплоёмкость при постоянном объёме  $C_V$  постоянна.

*Решение.* Для простой системы, характеризуемой параметрами  $p, V, T$ , основное уравнение термодинамики можно записать в виде  $TdS=dU+pdV$ . Используя термическое ( $pV=RT$ ) и калорическое ( $dU=C_VdT$ ) уравнения состояния идеального газа, получаем дифференциальное выражение

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV.$$

После интегрирования будем иметь следующую формулу для вычисления энтропии одного моля идеального газа  $S=C_V \ln T + R \ln V + S_0$ , где  $S_0$  - постоянная интегрирования. Если имеется  $\nu$  молей газа, то, в силу аддитивности энтропии, её выражение принимает вид  $S(T, V, \nu) = \nu(C_V \ln T + R \ln(V/\nu) + S_0)$ .

2) Показать, что внутренняя энергия системы с уравнением состояния  $p=f(V) T$  не зависит от объёма ( $p$  - давление,  $T$  - абсолютная температура,  $f(V)$  - функция только объёма).

*Решение.* Воспользуемся объединённым уравнением термодинамики  $TdS=dU + pdV$ . Выбирая в качестве переменных для задания состояния системы  $T$  и  $V$ , расписываем полные дифференциалы  $dU$  и  $dS$  через частные производные по  $T$  и  $V$ . Получим

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

Отсюда можно определить производные энтропии:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T}$$

Энтропия - функция состояния, её дифференциал является полным. Условие полного дифференциала является равенство вторых смешанных производных  $\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}$ ,

поэтому

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T} \right] = \frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right].$$

Но  $U$  - тоже функция состояния, следовательно  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ .

Вычислим  $(\partial p / \partial T)_V$ , используя условие  $p=f(V)T$ . Тогда  $(\partial U / \partial V)_T = 0$ .

Таким образом, внутренняя энергия системы является функцией только температуры. Равенство даёт в дифференциальной форме связь между калорическим и термическим уравнениями состояния системы, которая характеризуется параметрами  $p, V, T$ . Оно широко применяется при решении различных термодинамических задач, так как позволяет определять производную  $(\partial U / \partial V)_T$ , то есть определять зависимость внутренней энергии системы от объёма, располагая только термическим уравнением состояния.

Домашнее задание: Задачи на повторение 1 закона термодинамики - 1.15, 1.16, 1.36.



Задачи на расчёт энтропии, используя понятие политропического процесса и идеального газа - 2.1, 2.2.

## СЕМИНАР 6

**Т Е М А : Расчёт энтропии в переменных  $T, V$ ;  $T, p$  и  $V, p$ . Связь калорических и термических свойств. Расчёт изменения энтропии на основе свойства аддитивности. Определение энтропии излучения абсолютно чёрного тела.**

Семинар полностью посвящён методам расчёта энтропии в различных переменных. Одновременно выводятся уравнения, связывающие калорические и термические свойства простой системы. Разбирается свойство аддитивности энтропии. Проведён расчёт энтропии идеального парамагнетика и абсолютно чёрного тела.

**Примеры задач:**

1) Найти изменение энтропии простой системы, характеризуемой параметрами  $p, V, T$  при переходе из исходного состояния 1 в состояние 2. Записать  $\Delta S$  в переменных  $V, T$ ;  $T, p$ ;  $p, V$ .

Решение. Используя объединённое уравнение, получаем

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

откуда

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV.$$

С другой стороны,

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

Из формул Кирхгофа для вычисления энтропии простой системы, можно легко получить соответствующие формулы для вычисления энтропии идеального газа при переходе из состояния 1 в состояние 2:

а) в переменных  $T, V$

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad ;$$

б) в переменных  $p, V$

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V \ln \frac{p_2}{p_1} \quad ;$$

в) в переменных  $p, T$

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad .$$

2) Показать, что термическое уравнение состояния идеального парамагнетика, внутренней энергия которого зависит только от температуры, имеет вид  $M=f(H/T)$ .

Решение. Для простой термодинамической системы, которая характеризуется внешним параметром  $x$ , внутренним параметром  $X$  и температурой  $T$ , имеем

$$T \left( \frac{\partial X}{\partial T} \right)_x = \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_T + X \quad .$$

В случае идеального парамагнетика  $\delta A = -HdM$ , поэтому  $X = -H$ ,  $x = M$  и

$$-T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M = \left( \frac{\partial U}{\partial M} \right)_T - H.$$

Так как внутренняя энергия идеальных систем является функцией только температуры,  $(\partial U / \partial M)_T = 0$  и  $(\partial H / \partial T)_M = H/T$ , откуда после интегрирования получаем  $M=f(H/T)$ .

Явный вид функции  $f(H/T)$  термодинамика определить не может.

Рассмотренную задачу можно распространить на случай любой идеальной системы (идеальный газ, идеальный диэлектрик и т.д.). У любой такой системы термическое уравнение состояния имеет вид

$$x=f(X/T).$$

3) Кусок железа массой  $m_1 = 100$  г, нагретый до  $T_1 = 573,15^\circ$  С, спускают в воду с температурой  $T_0 = 300,15^\circ$  С. Удельная теплоёмкость железа  $C_1 = 0,11$  кал/(г·К). Найти суммарное изменение энтропии железа и воды, предполагая, что воды достаточно много и сжимаемость рассматриваемых веществ при атмосферном давлении практически равна нулю.

*Решение.* Изменение энтропии рассматриваемой системы имеет вид  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ , где  $\Delta S_1$  - изменение энтропии железа,  $\Delta S_2$  - изменение энтропии воды. Как известно,  $dQ = cm dT$ . Тогда, используя (2.4), запишем

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^T \frac{C_1 m_1 dT}{T} = C_1 m_1 \ln \frac{T}{T_1}, \Delta S_2 = \int_{T_0}^T \frac{C m dT}{T} = cm \ln \frac{T}{T_0},$$

где  $m_1$  и  $m$  - соответственно масса железа и воды;  $T$  - конечная температура;  $T_0$  - начальная температура воды;  $T_1$  - начальная температура железа;  $C_1$  и  $C$  - удельные теплоёмкости железа и воды.

Так как масса воды значительно больше массы железа, то температура  $T$  мало отличается от  $T_0$ , поэтому

$$\Delta S \approx C_1 m_1 \ln \frac{T_0}{T}.$$

В выражении для  $\Delta S_2$  отношение  $T/T_0$ , близкое к единице, можно преобразовать к виду

$$\frac{T}{T_0} = \frac{C_1 m_1 T_1 + c m T_0}{T_0 (C_1 m_1 + c m)} = 1 + \frac{m_1 C_1}{m C} \frac{1}{1 + \frac{m_1 C_1}{m C}} \left( \frac{T_1}{T_0} - 1 \right) \approx 1 + \frac{m_1 C_1}{m C} \left( \frac{T_1}{T_0} - 1 \right).$$

Тогда

$$\ln \frac{T}{T_0} \approx \frac{m_1 C_1}{m C} \left( \frac{T_1}{T_0} - 1 \right), \Delta S = m_1 C_1 \left[ \frac{T_1}{T_0} - 1 \right]$$

и для полного изменения энтропии окончательно получаем

$$\Delta S_2 \approx m_1 C_1 \left( \frac{T_1}{T_0} - 1 + \ln \frac{T_0}{T_1} \right) \approx 2,89 \text{ (кал)}.$$

Домашнее задание: Применить формулы для расчёта энтропии в различных переменных в случае газа Ван-дер ваальса и абсолютно чёрного тела - задачи 2.5 и 2.7.

Закрепить свойство аддитивности энтропии, решив задачу 2.9.

**Т Е М А :** Решение задач на использование цикла Карно. Определить КПД для циклов Отто, Джоуля и Дизеля.

Данное занятие посвящено расчётам к.п.д. различных циклов. Показаны разные способы расчёта при использовании разных координат (P,V) и (T,S).

Краткое содержание: Применение законов термодинамики для решения конкретных термодинамических задач осуществляется двумя способами, в соответствии с которыми различают два метода термодинамики: метод круговых процессов (метод циклов) и метод термодинамических потенциалов (или метод характеристических функций).

Идея метода циклов заключается в том, что для установления закономерности того или иного явления рассматривается подходящим образом подобраный обратимый цикл и к этому циклу применяются уравнения первого и второго законов

термодинамики:  $\oint \delta Q = \oint \delta A$ ,  $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ . С помощью этих уравнений

удаётся найти искомую закономерность, если выбранный цикл таков, что имеется возможность вычисления необходимых величин, входящих в эти уравнения для всех элементов цикла.

Метод циклов может быть принципиально применим для решения любой задачи, но, с другой стороны, он имеет существенный недостаток: успех решения задачи зависит от выбора необходимого цикла. Никаких же критериев, которые априори позволяют выбрать необходимый цикл, в термодинамике не существует.

Наиболее часто при решении конкретных задач исследуемую систему заставляют мысленно совершать цикл Карно. В основе действия любой тепловой машины лежит некоторый термодинамический цикл. Коэффициентом полезного действия (КПД) тепловой машины называется отношение работы  $A$ , производимой машиной за цикл, к количеству теплоты  $Q$ , полученной этой машиной за цикл.

Для тепловой машины, в основе работы которой лежит цикл Карно, доказываются две теоремы Карно: **1-я теорема Карно.** КПД цикла Карно не зависит от природы рабочего вещества, а определяется только температурами нагревателя ( $T_1$ ) и холодильника ( $T_2$ ). **2-я теорема Карно.** КПД машины, работающей по необратимому циклу Карно, меньше КПД обратимой машины:  $\eta_n < \eta$ .

### Примеры задач:

1) Найдите выражение для КПД карбюраторного четырёхтактного двигателя внутреннего сгорания, работающего по циклу Отто, состоящему из двух адиабатических и двух изохорических процессов. Параметром цикла является величина  $\varepsilon = V_1 / V_2$  - степень сжатия горючей смеси, которую можно считать идеальным газом.

*Решение.* Для определения КПД цикла необходимо рассчитать  $Q_1$  (количество тепла, которое система получает) и  $Q_2$  (количества тепла, отдаваемого системой за один цикл). На адиабатических участках  $1 \rightarrow 2$  и  $3 \rightarrow 4$  теплообмен отсутствует. Для изохорического процесса  $2 \rightarrow 3$  первый закон термодинамики позволяет записать

выражение

$$Q_{23} = \int_2^3 C_V dT = C_V (T_3 - T_2) .$$

Так как изотерма, проходящая через точку 3, лежит выше изотермы, которую можно провести через точку 2, то  $T_3 > T_2$  и  $Q_{23} > 0$ . Аналогично, для второго изохорического процесса  $4 \rightarrow 1$  имеем

$$Q_{41} = \int_4^1 C_V dT = C_V (T_1 - T_4) .$$

Так как  $T_1 < T_4$ , то на этом участке система отдаёт тепло. Обозначим  $Q_1 = Q_{23}$  и  $Q_2 = Q_{41}$ . Подставляя абсолютные величины  $Q_1$  и  $Q_2$  (знаки теплот уже учтены при выводе формулы для КПД), будем иметь:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} .$$

Для дальнейших преобразований следует воспользоваться уравнением адиабаты для идеального газа в переменных  $T$  и  $V$ :

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad \text{или} \quad T_2 = T_1 \varepsilon^{\gamma-1}$$

( $\varepsilon = V_1 / V_2$ ,  $\gamma = C_p / C_V$ ). Аналогично, для температуры  $T_3$  будем иметь  $T_3 = T_4 \varepsilon^{\gamma-1}$ . Окончательно КПД цикла Отто будет выражен только через  $\varepsilon$  и  $\gamma$

$$\eta = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}} .$$

2) Известно, что при температуре  $4^0 \text{ C}$  коэффициент объёмного расширения воды равен нулю. Показать, что эта температура не может быть достигнута с помощью адиабатического расширения.

*Решение.* Предположим обратное и рассмотрим обратимый цикл Карно с водой в качестве рабочего вещества. Пусть температура нагревателя  $T = 283 \text{ K}$ , а температура холодильника  $T = 277 \text{ K}$  ( $4^0 \text{ C}$ ). Согласно  $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \rightarrow \int \frac{\delta Q}{T_1} + \int \frac{\delta Q}{T_2} = 0$ ,

получаем следующее выражение  $\delta Q = C_V dT + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$ .

Для изотермического процесса  $3 \rightarrow 4$  при  $4^0 \text{ C}$ , когда  $\alpha = 0$ , получаем

$$\int_3^4 \frac{\delta Q}{T_2} = 0 . \quad \text{Но} \quad \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_1} = \frac{Q_1}{283 \text{ K}} \neq 0 ,$$

что противоречит второму закону. Следовательно, температура  $4^0 \text{ C}$  недостижима для воды при охлаждении её с помощью адиабатического расширения.

3) Найти зависимость поверхностного натяжения  $\sigma$  от температуры, исходя из рассмотрения бесконечно малого цикла Карно между температурами  $T$  и  $T - dT$ , совершаемого плёнкой жидкости.

*Решение.* Будем осуществлять цикл Карно с жидкой плёнкой в проволочной рамке. Изобразим этот цикл в координатной плоскости  $S, \sigma$ , где  $S$  - площадь поверхности плёнки,  $\sigma$  - поверхностное натяжение. В исходном состоянии 1 поверхность плёнки равна  $S_1$ , натяжение -  $\sigma_1$ .

Растянем плёнку изотермически до состояния 2. Поверхностное натяжение при этом не изменится, но, как известно, увеличение поверхности плёнки связано с её охлаждением. Поэтому, для того, чтобы процесс шёл изотермически, на участке  $1 \rightarrow 2$  плёнке сообщается теплота  $Q_1$  при температуре  $T$ . Далее растянем плёнку до состояния 3, при этом её температура понизится на  $dT$ , а поверхностное натяжение увеличится на  $d\sigma$ . Затем дадим плёнке возможность сначала изотермически сжаться до состояния 4 (при этом придётся отнять у неё количество теплоты  $Q_2$ ), а потом ещё адиабатически сжаться до состояния 1.

Работа  $A$ , совершённая плёнкой за цикл, равна  $Q_1 - Q_2$ . В координатах  $S, \sigma$  эта работа равна площади цикла и в связи с тем, что она совершалась над системой (это эквивалентно обходу цикла против часовой стрелки), отрицательна. По определению КПД

$$A = Q_1 - Q_2 = - (S_2 - S_1)d\sigma, \quad \eta = \frac{A}{Q_1} = - \frac{(S_2 - S_1)d\sigma}{Q_1}, \quad \text{а так как плёнка}$$

совершила цикл Карно, то  $\eta = \frac{T - (T - dT)}{T} = \frac{dT}{T}$ . Приравнивая последние два

выражения, получаем  $-\frac{(S_2 - S_1)d\sigma}{Q_1} = \frac{dT}{T}$ , откуда  $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_s = - \frac{Q_1}{S_2 - S_1} \frac{1}{T}$ . Но  $Q_1$

$/(S_2 - S_1) = r$  - скрытая теплота образования единицы поверхности плёнки, поэтому

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_s = - \frac{r}{T},$$

то есть поверхностное натяжение с повышением температуры уменьшается, и скорость этого уменьшения обратно пропорциональна абсолютной температуре.

**Домашнее задание:** Задача 2.25 (циклы Джоуля и Дизеля) - решать по аналогии с примером 1 (цикл Отто). Решить задачу 2.28 с использованием графического метода определения к.п.д.

Подготовить ответы на контрольные вопросы.

### Контрольные вопросы

1. В чём выражается недостаточность ограничений первого закона термодинамики?
2. Привести различные словесные формулировки второго закона термодинамики.
3. Дать определения и привести примеры обратимых и необратимых процессов.
4. Показать, исходя из невозможности некомпенсированного перехода теплоты в работу, что процессы трения и адиабатического расширения газа в пустоту необратимы.
5. Каков физический и статистический смысл энтропии? Какими свойствами обладает энтропия?
6. В каком состоянии величина энтропии больше? У сильно сжатой или растянутой пружины? У пяти или у двух молей газа?
7. Найти ошибку в следующем рассуждении: для реакции  $2H_2 + O_2 = 2H_2O$  из таблиц физико-химических величин при  $25^0 C$  находим, что  $\Delta S < 0$ . Однако по второму закону термодинамики энтропия должна увеличиваться в каждом процессе. Следовательно, эта реакция невозможна.
8. Доказать, что энтропия возрастает в результате теплообмена при конечной разности температур.
9. Можно ли поставить знак равенства между адиабатическими и изоэнтропными процессами?
10. Доказать, что изохора в системе координат  $T, S$  идёт круче изобары, проведённой из той же точки. Для какого газа изохора круче: для двухатомного или многоатомного?
11. Получить все возможные формулы для вычисления энтропии любой простой системы (в переменных  $T, V$ ;  $T, p$ ;  $p, V$ ).
12. Получить все возможные формулы для вычисления энтропии идеального газа.
13. Записать объединённое уравнение термодинамики. Получить с его помощью связь термического и калорического уравнений состояния для любой простой системы.
14. Какова основная идея метода циклов? Записать первый и второй законы термодинамики для циклического процесса.
15. Что представляет собой цикл Карно? Чему равен КПД цикла Карно?

## СЕМИНАР 8

**Т Е М А :** Определение ХФ для разных типов простых систем. Соотношения Гиббса-Гельмгольца. Определение термических и калорических уравнений по известной ХФ, Решение прикладных задач.

Данный семинар посвящён методу ХФ (ТП). Изложена идея метода, рассмотрены характеристические функции, их построение, интегральные и дифференциальные выражения. Решены задачи двух типов - по известной системе определены аналитические выражения ХФ, и наоборот - по полученным ХФ определены типы систем.

Краткое содержание: Метод характеристических функций, часто называемый также методом термодинамических потенциалов, был развит Дж. Гиббсом в 1872-1876 гг. В основе этого метода лежит основное уравнение термодинамики для квазистатических процессов  $TdS = dU + \sum X_i dx_i$ .

Для простых систем это уравнение имеет вид  $TdS = dU + X dx$  или, если  $X=p$ ,  $x=V$ ,  $TdS = dU + pdV$ .

Как видно, в это уравнение входят пять функций состояния:  $T$ ,  $S$ ,  $p$ ,  $V$ ,  $U$ . Выбрав в качестве независимых переменных две из перечисленных величин, мы должны будем получить информацию о трёх неизвестных функциях. В качестве дополнительных уравнений, дающих эту информацию, можно использовать термическое и калорическое уравнения состояния  $p=p(V, T)$ ,  $U=U(V, T)$ .

Совершенно другую ситуацию имеем при ином выборе переменных -  $S$  и  $V$ . В этом случае для определения трёх неизвестных величин, выступающих в роли функций от  $S$  и  $V$ , дополнительно нужно брать лишь одно уравнение для внутренней энергии  $U=U(S, V)$ . Тогда можно определить температуру и давление как частные производные от внутренней энергии:  $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ ,  $-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ .

Вторые частные производные от  $U$  дадут теплоёмкость и один из термических коэффициентов

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}, \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{\epsilon_S}{V}.$$

Кроме того, используя условия равенства смешанных вторых частных производных для полного дифференциала, можно получить следующее соотношение, называемое одним из соотношений Максвелла:  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$ .

Таким образом, производные от  $U(S, V)$  по характеристическим переменным выражают все основные термические и калорические свойства системы, т.е.  $U(S, V)$  является характеристической функцией. Итак, *характеристической функцией* называется любая функция состояния системы, частные производные которой по соответственно выбранным независимым переменным, называемым также *характеристическими*, дают в простом и явном виде основные термодинамические свойства системы (как калорические, так и термические).

В роли характеристических функций могут выступать и другие величины:

$U-TS=F$  - свободная энергия Гельмгольца,  $H=U+pV$  - энтальпия,  $G=U-TS+pV$  - термодинамический потенциал Гиббса.

Примеры задач:

1) С помощью объединённого уравнения первого и второго законов термодинамики построить уравнение для характеристической функции  $F$  (преобразование Лежандра).

*Решение.* Из объединённого уравнения термодинамики для простой системы имеем уравнение для внутренней энергии:  $dU = TdS - pdV$ . Как было показано выше, внутренняя энергия является функцией от независимых переменных  $S$  и  $V$ . Чтобы перейти к переменным  $T$  и  $V$ , то есть от  $S$  перейти к  $T$ , необходимо использовать преобразование Лежандра: от обеих частей уравнения отнять  $d(TS)$  (дифференциал



произведения тех переменных, между которыми совершается переход):  $dU - d(TS) = TdS - pdV - d(TS)$  или  $d(U - TS) = TdS - pdV - TdS - SdT$ . Под знаком дифференциала слева получили новую функцию состояния  $U-TS$ , называемую  $F$ -свободная энергия Гельмгольца.  $F$  называется характеристической функцией от независимых переменных  $T$  и  $V$ :

$$dF = -SdT - pdV.$$

2) Выяснить физический смысл изменения свободной энергии и других характеристических функций.

*Решение.* При изотермическом процессе имеем:  $(dF)_T = -pdV - \delta A_{\text{немех.}} = -\delta A_{\text{полн.}}$ , то есть полная работа в изотермическом процессе совершается за счёт убыли свободной энергии. Аналогично  $(dU)_S = -\delta A_{\text{полн.}}$ ,  $(dZ)_{T,p} = -\delta A_{\text{немех.}}$ , то есть немеханическая работа при изобарно-изотермическом процессе совершается за счёт убыли термодинамического потенциала Гиббса. Физический смысл изменения энтальпии также может быть связан с работой (немеханической) при соответствующих условиях (изобарно-адиабатический процесс).

3) Найти термодинамический потенциал Гиббса  $Z$  для одного моля идеального газа, используя зависимость  $U(T)$  и  $S(T, V)$  и считая  $C_V$  постоянной.

*Решение.* Согласно формуле, определяющей термодинамический потенциал Гиббса, запишем  $Z = U - TS + pV$ . Для одного моля идеального газа  $U = C_V T + U_0$ ,  $S = C_V \ln T + R \ln V + S_0$ ,  $pV = RT$ . Тогда

$$Z = C_V T + U_0 - T(C_V \ln T + R \ln V + S_0) + RT = C_V T(1 - \ln T) + RT(1 - \ln V) - S_0 T + U_0.$$

4) Выразить внутреннюю энергию  $U$  моля идеального газа в виде функции характеристических параметров, считая  $C_V$  зависящей от температуры.

*Решение.*  $U$  является характеристической функцией от переменных  $S$  и  $V$ . Поэтому температуру  $T$  нужно записать как функцию  $S$  и  $V$ . Это можно сделать, используя известную формулу для энтропии идеального газа:  $S = C_V \ln T + R \ln V + S_0$ . Отсюда получаем  $\ln T = (S - S_0) / C_V - (R / C_V) \ln V$ ,  $R / C_V = \gamma - 1$ ,  $\gamma = C_p / C_V$ .

$$\text{Тогда } T = V^{1-\gamma} e^{\frac{S-S_0}{C_V}}, \text{ а внутренняя энергия } U = C_V V^{1-\gamma} e^{\frac{S-S_0}{C_V}} + U_0.$$

Домашнее задание: Показать, что энтальпия, свободная энергия и термодинамический потенциал Гиббса являются характеристическими функциями.

Определить, в каких переменных энтропия является характеристической функцией.

## СЕМИНАР 9

Т Е М А : Решение задач по методу ХФ. Свойства ХФ. Уравнения Максвелла.

Примеры задач:

1) Найти термическое и калорическое уравнения состояния, если известна характеристическая функция  $F(T, V)$ .

*Решение.*  $F = C_V T(1 - \ln T) - RT \ln V - S_0 T + U_0$ . Термическое уравнение состояния можно найти из соотношения  $(\partial F / \partial V)_T = -p$ . Найдём  $(\partial F / \partial V)_T = -RT/V$ , тогда  $-p = -RT/V$ ,  $pV = RT$ . Получили термическое уравнение состояния идеального газа.

Калорическое уравнение состояния можно отыскать с помощью (3.9):  $S = -(\partial F / \partial T)_V$ . В данном случае  $(\partial F / \partial T)_V = -C_V(1 - \ln T) - C_V T(1/T) - R \ln V - S_0 = -C_V \ln T - R \ln V - S_0$ , т.е.  $S = C_V \ln T + R \ln V + S_0$ . Отсюда можно получить формулу для внутренней энергии:

$$U = F + TS = C_V(1 - \ln T) - RT \ln V - S_0 T + U_0 + C_V T \ln T + RT \ln V + S_0 T = C_V T + U_0.$$

2) Определить характеристическую функцию, если независимыми переменными системы являются объём  $V$  и внутренняя энергия  $U$ .

*Решение.*  $U$  является характеристической функцией, когда в качестве независимых переменных выбраны  $S$  и  $V$ , т.е. имеем функциональную зависимость  $U(S, V)$ , т.е.  $dU = TdS - pdV$ . После преобразования получим  $dS = (1/T)dU - (p/T)dV$ . Так как  $U$  и  $V$  стоят под знаком дифференциала в правой части последнего равенства, то энтропия является характеристической функцией от независимых переменных  $U$  и  $V$ .

3) Получить зависимость поверхностного натяжения  $\sigma$  от температуры  $T$  для жидких плёнок методом характеристических функций.

*Решение.* Из основного объединённого уравнения термодинамики  $dF = -\delta A - SdT$ . Элементарная работа увеличения поверхности плёнки  $\delta A = \sigma d\Sigma - SdT$  ( $\Sigma$  - величина поверхности плёнки). Тогда  $dF = \sigma d\Sigma - SdT$ . Отсюда  $S = -(\partial F / \partial T)_\Sigma$ ,  $\sigma = (\partial F / \partial \Sigma)_T$ . Приравняв вторые смешанные частные производные, получим

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\Sigma = -\left(\frac{\partial S}{\partial \Sigma}\right)_T = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial Q}{\partial \Sigma}\right)_T,$$

$r = (\partial Q / \partial \Sigma)$  представляет собой скрытую теплоту образования единицы поверхности жидкой плёнки.

В результате полученное методом характеристических функций  $(\partial \sigma / \partial T)_\Sigma = -r/T$  совпадает с выражением, найденным методом циклов.

4) Найти свободную энергию равновесного излучения.

*Решение.* По закону Стефана-Больцмана для равновесного излучения плотность энергии  $\tilde{u} = \sigma T^4$  ( $\sigma$  - постоянная). Внутренняя энергия  $U = \tilde{u} V = \sigma T^4 V$ ;  $p = \sigma T^4 / 3$ . Свободная энергия  $F = U - TS$ . Найдём  $S$ . Из объединённого уравнения термодинамики имеем

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{Vd\tilde{u} + (p + \tilde{u})dV}{T} = 4\sigma VT^2 dT + \frac{4}{3}\sigma T^3 dV = d\left(\frac{4}{3}\sigma T^3 V\right).$$

Откуда  $S = (4/3)\sigma T^3 V$ . Тогда  $F = \sigma T^4 V - (4/3)\sigma T^4 V = - (1/3)\sigma T^4 V$ .

5) Определить, какая функция является характеристической, если в качестве независимых переменных системы выбраны температура  $T$ , объём  $V$  и химический потенциал  $\mu$ .

*Решение.* Преобразуем основное уравнение термодинамики для системы с переменным числом частиц к виду  $d(U - TS - \sum \mu_i N_i) + pdV + SdT + \sum N_i d\mu_i = 0$ . Обозначив  $U - TS - \sum \mu_i N_i$  через  $\Omega$ , получим  $d\Omega = -pdV - SdT - \sum N_i d\mu_i$ . Функция  $\Omega$  в

указанных переменных является характеристической; она определяет такие свойства системы как давление  $p$ , энтропию  $S$ , число частиц  $N$ .

Домашнее задание: Повторить пройденный материал и подготовиться к контрольной работе. По методу ХФ ответить на контрольные вопросы.

*Контрольные вопросы*

1. Какова основная идея метода характеристических функций Гиббса?
2. Что называется характеристической функцией?
3. Какие характеристические функции вы знаете?
4. Как с помощью объединённого уравнения первого и второго законов термодинамики построить уравнения для соответствующих характеристических функций (преобразования Лежандра)?
5. Как правильно выбрать характеристическую функцию? Какой физический смысл имеют изменения основных характеристических функций?
6. Что такое свободная энергия Гельмгольца? При каких независимых переменных она характеристична?
7. Получить основные термодинамические свойства системы, если в качестве характеристической функции задана  $F(T, V)$  (то же самое для  $Z(T, p), U(S, V), H(S, p), \Omega(T, p, \mu)$ ).
8. Получить связи между частными производными (уравнения Максвелла) с помощью различных характеристических функций ( $U, F, H, Z$ ). Где используются эти уравнения?
9. Перечислить основные свойства характеристических функций.
10. Записать уравнения Гиббса-Гельмгольца, связывающие  $U \leftrightarrow F$  и  $H \leftrightarrow Z$ .
11. Как найти термическое и калорическое уравнения состояния, если известна характеристическая функция, например:  $F(T, V), Z(T, p)$  ?

### Требования к знаниям студентов

Студент должен:

- знать основные законы фундаментальной (равновесной) термодинамики;
- знать методы термодинамики;
- знать современные аспекты применения термодинамики как науки для исследования строения вещества.

### Требования к умениям студентов

Студент должен:

- уметь применять основные законы термодинамики при изучении физических и химических процессов;
- уметь использовать методы термодинамики для решения практических задач (простые системы).

## МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

**Чтобы успешно учиться в ВУЗе, получить глубокие знания и навыки практического применения, стать квалифицированным специалистом и овладеть умением познавать новое, творчески решать поставленные задачи, студенту обязательно нужно научиться эффективно работать самостоятельно.**

### **Работа над лекционным материалом**

С целью повышения эффективности изучения лекций и теоретической подготовки к семинарским занятиям студенту можно дать следующие рекомендации.

Важно научиться самостоятельно работать во время лекций, правильно слушать и конспектировать, чтобы наиболее полно использовать эту важнейшую форму обучения.

Не следует думать, что работа над материалом лекции начинается после её окончания; эта работа должна начинаться и продолжаться в течение всего времени лекции. Записывать в тетрадь следует лишь самое главное, не стремясь зафиксировать всё слово в слово. При конспектировании лекций рекомендуется шире использовать сокращения. По большинству учебных дисциплин имеются хорошие учебники и конспекты, однако надо помнить, что для понимания и восприятия тематического материала часовой лекции может потребоваться до 4 часов самостоятельно работы.

Конспектирование лекции целесообразно вести лишь на одной части листа. Вторую часть листа можно оставить для заметок, которые неизбежно возникают при глубокой самостоятельной работе над изучаемым материалом.

Работать над изучением содержания лекции целесообразнее всего в тот день, когда прочитана лекция. Для работы над лекцией в тот же день Вам потребуется 30-40 мин., а через несколько дней - уже несколько часов. Правильная организация работы с лекционным материалом позволит студенту логично и прочно усвоить содержание курса.

### **Самостоятельная работа на практических занятиях и семинарах**

Основная цель практических занятий и семинаров - обсуждение важнейших вопросов курса, углубление и расширение знаний, полученных на лекциях, организация самостоятельной работы над изучением курса, установление критериев требований на экзамене, контроль знаний, развитие навыков и практического применения и навыков самооценки уровня познания.

Перед практическим или семинарским занятием рекомендуется по плану учебных занятий ознакомиться с содержанием занятия, по конспекту лекций установить, материал каких лекций входит в содержание практического задания. Если какая-то задача у Вас не получается, обратитесь к учебному пособию, рекомендованному лектором. Если Вы не сможете выполнить практическое задание, то следует обратиться за консультацией к преподавателю. Поэтому подготовку к практическому занятию надо планировать хотя бы за день до него.

На практическом занятии или семинаре старайтесь мысленно отвечать на все вопросы, которые ставит преподаватель. Записывайте важнейшие формулировки. Задачи старайтесь выполнять самостоятельно, находя свои пути решения. Все полученные результаты оценивайте с точки зрения физического смысла. Старайтесь как можно полнее использовать свои знания, умения и навыки.

Систематическая работа на семинарских и практических занятиях избавит Вас (или, по крайней мере, значительно облегчит) от специальной подготовки к контрольной работе.

## ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

### ВАРИАНТ I

1. Показать, что во всех случаях, когда объём газа велик по сравнению с его критическим объёмом, уравнение состояния Ван-дер-Ваальса переходит в уравнение состояния Клапейрона-Менделеева.

2. Показать, что адиабатическое изменение абсолютной температуры  $T$  магнетика, подчиняющегося закону Кюри  $M = \frac{kH}{T}$  справедливо соотношение

$$dT = \frac{kH}{C_H T} dH, \text{ где } C_H - \text{теплоёмкость на единицу объёма при постоянном } H.$$

3. В качестве основных переменных, характеризующих состояние тела, можно принять его температуру и энтропию. Изобразить графически цикл Карно на диаграмме, откладывая по оси абсцисс энтропию, а по оси ординат - температуру. Вычислить с помощью этого графика КПД цикла.

4. Найти термическое и калорическое уравнения состояния газа, если имеем  $S = C_V \ln(U - U_0) + R \ln V + (S_0 - C_V \ln C_V)$ .

### ВАРИАНТ II

1. Получить выражение критических параметров  $V_k, T_k, p_k$  через постоянные  $a$  и  $b$  уравнения состояния, предложенного Бертелло для описания поведения реальных газов:

$$(p + a/(TV^2))(V - b) = RT.$$

2. Известно, что для простой системы термическое и калорическое уравнения имеет вид  $pV = f(T)$  и  $U = U(T)$ . Найти явный вид функции  $f(T)$ .

3. Цикл состоит из двух изохор и двух изобар. Показать, что для любого вещества с постоянными теплоёмкостями  $C_p$  и  $C_V$  температуры в точках 1, 2, 3, 4 связаны соотношением  $T_1 T_3 = T_2 T_4$ .

4. Доказать, что для простой системы справедливы соотношения

$$\text{а) } \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad \text{б) } \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

### ВАРИАНТ III

1. Одноатомный идеальный газ сжимается по политропе, описываемой уравнением  $pV^n = \text{const}$ . Найти молярную теплоёмкость газа и зависимость температуры от давления.

2. Пусть в ограниченном интервале температур для некоторого вещества  $\Delta S = \alpha \Delta T$ . Как в этом случае зависит от температуры теплоёмкость  $C$  в том же интервале?

3. Цикл состоит из изобары  $1 \rightarrow 2$ , изохоры  $2 \rightarrow 3$  и адиабаты  $3 \rightarrow 1$ . Показать, что для любого вещества с постоянными теплоёмкостями  $C_p$  и  $C_V$  температуры в точках

1, 2, 3 связаны соотношением  $T_2/T_3 = (T_2/T_1)^\gamma$ , где  $\gamma = C_p/C_v$ .

4. Определить разность  $C_p - C_v$  для а) идеального газа, б) газа Ван-дер-Ваальса, пользуясь выражениями для свободной энергии соответственно:

а)  $F = (C_v - S_0)T - C_v T \ln T - RT \ln V + U_0$ ,

б)  $F = (C_v - S_0)T - C_v T \ln T - RT \ln(V - b) - a/V + U_0$

#### ВАРИАНТ IV

1. Показать, что адиабата идеального газа идёт круче, чем изотерма. Найти условия, при которых адиабата и изотерма совпадают. Доказать, что адиабата и изотерма могут пересекаться лишь в одной точке.

2. Определить энтропию кристаллического тела  $S$ , теплоёмкость которого вблизи абсолютного нуля изменяется по закону  $C = aT^3$  ( $a = const$ ).

3. Каким путём теоретически эффективнее повысить КПД машины Карно: увеличивая температуру нагревателя  $T_1$  на  $\Delta T$  при фиксированном значении температуры холодильника  $T_2$  или понижая температуру холодильника  $T_2$  на такую же величину  $\Delta T$  при фиксированном значении температуры нагревателя  $T_1$ ?

4. Доказать, что для простой системы справедливы соотношения

а)  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ , б)  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ .

#### Методические рекомендации

1. При решении задачи №1 использовать 1 закон термодинамики. Студенту рекомендуется вспомнить различные записи уравнения состояния - в текущих и приведённых переменных. Необходимо вспомнить, с каким физическим явлением связано понятие критической точки.

2. При решении задачи №2 надо знать уравнение, связывающее калорические и термические свойства простой системы, уметь его применять для различных систем.

3. При решении задачи №3 использовать второй закон термодинамики для равновесных систем. Обратит внимание на системы координат. Задачи связаны с расчётом циклических процессов.

4. Задачи № 4 относятся к использованию МХФ. В вариантах 2 и 4 использовать соотношения Максвелла.

