



LIETUVOS EDUKOLOGIJS UNIVERSITETAS
TEORINĖS FIZIKOS IR ASTRONOMIJOS INSTITUTAS
VILNIAUS UNIVERSITETAS

Loreta Rastėnienė, Gediminas Juzeliūnas

TERMODINAMIKOS UŽDAVINYNAS

edukologija
Vilnius, 2013

UDK 536.7(076.1)

Ra224

Leidinyi apsvaistyti Lietuvos edukologijos universiteto Fizikos ir technologijos fakulteto Fizikos ir informacinių technologijų katedros posėdyje 2012 m. balandžio mėn. 4 d. (protokolo Nr. 12-2-1) ir Lietuvos edukologijos universiteto Fizikos ir technologijos fakulteto tarybos posėdyje 2012 m. balandžio 5 d. (protokolo Nr. 12 03 01) ir rekomenduotas spausdinti.

Recenzentai:

Egidijus Anisimovas (Vilniaus universitetas)

Artūras Acus (Vilniaus universitetas)

© Loreta Rastėnienė, 2013

© Gediminas Juzeliūnas, 2013

© Leidykla „Edukologija“, 2013

ISSN 2335-2396

ISBN 978-9955-20-835-8

TURINYS

IŽANGA	5
I SKYRIUS	6
I.1. PIRMASIS TERMODINAMIKOS DĒSNIS	6
I.2. UŽDAVINIŲ SPRENDIMO PAVYZDŽIAI	14
I.3. UŽDAVINIAI SAVARANKIŠKAM DARBUI.	26
II SKYRIUS	36
II.1. ANTRASIS TERMODINAMIKOS DĒSNIS.	36
II.2. UŽDAVINIŲ SPRENDIMO PAVYZDŽIAI	40
II.3. UŽDAVINIAI SAVARANKIŠKAM DARBUI.	56
III SKYRIUS	63
III.1. TERMODINAMINIAI POTENCIALAI	63
III.2. UŽDAVINIŲ SPRENDIMO PAVYZDŽIAI	65
III.3. UŽDAVINIAI SAVARANKIŠKAM DARBUI.	71
IV SKYRIUS	74
IV.1. NERNSTO TEOREMA	74
IV.2. UŽDAVINIŲ SPRENDIMO PAVYZDŽIAI	77
IV.3. UŽDAVINIAI SAVARANKIŠKAM DARBUI.	83
V SKYRIUS	86
V.1. PUSIAUSVYROS IR FAZINIŲ VIRSMŲ TERMODINAMIKA	86
V.2. UŽDAVINIŲ SPRENDIMO PAVYZDŽIAI	88
V.3. UŽDAVINIAI SAVARANKIŠKAM DARBUI.	96
LITERATŪRA	98

IŽANGA

Mintis parašyti šią metodinę priemonę kilo autoriams dėstant Termodinamikos ir statistinės fizikos kursą Lietuvos edukologijos universitete. Teorines kurso žinias studentai gali išplėsti studijuodami D. Grabausko, J. Kaladės ir V. Mickevičiaus vadovėlį [2], taip pat neseniai pasirodžiusius E. Anisimovo (Vilniaus universitetas) paskaitų konspektus [1]. Tačiau per pratybas išskildavo problemų, kadangi nebuvo sistemingesnio termodinamikos ir statistinės fizikos uždavinyno lietuvių kalba. Mūsų uždavinynas ir yra skirtas miltai spragai užpildyti. Jį sudarant buvo remtasi keliomis knygomis [3–6], taip pat per termodinamikos ir statistinės fizikos pratybas autorių naudotais uždaviniais. Uždavinynas sudarytas iš penkių skyrių, apimančių pirmąjį–trečiąjį termodinamikos dėsnius, termodinaminių potencialų metodus, pusiausvyros ir fazinių virsmų termodinamiką. Kiekvieno skyriaus pradžioje yra teorinė dalis, kurioje trumpai apžvelgiama nagrinėjama tematika. Toliau pateikiami uždavinių sprendimo pavyzdžiai ir uždaviniai savarankiškam darbui. Autoriai yra dėkingi recenzentams Egidijui Anisimovui ir Artūriui Acui už išsakytas pastabas.

I SKYRIUS

I.1. PIRMASIS TERMODINAMIKOS DĒSNIS

Termodinamika tiria makroskopines sistemas, t. y. sistemas, sudarytas iš daugelio molekulių, atomų, fotonų ar kitų dalelių. Tokių sistemų masė ir matmenys yra kur kas didesni už jas sudarančių atomų ar molekulių masę ir matmenis. Termodinaminių sistemų būsenos aprašomos nedideliu skaičiumi empiriškai nustatomų parametrų (fizikinių dydžių), kurių yra daug mažiau negu sistemą sudarančioms dalelėms (atomams, molekulėms) aprašyti reikalingų laisvės laipsnių. Termodinaminiais būsenos parametrais apibūdinama nagrinėjamos sistemos fizikinės savybės, cheminė sudėtis, ryšys su kitomis sistemomis ir kt.

Kiek parametrų reikia būsenai nusakyti, priklauso nuo sistemos prigimties ir nuo pačios sistemos būsenos. Skysčiai, dujos, izotropiniai kietieji kūnai, kuriuose nėra vidinių laukų (elektrinių, magnetinių ir kt.), gali būti apibūdinami dviem nepriklausomais būsenos parametrais. Tokios sistemos vadinamos paprastosiomis termodinaminėmis sistemomis. Jų būsenai aprašyti kaip nepriklausomus parametrus galima imti temperatūrą T ir tūrį V arba temperatūrą T ir slėgį p , taip pat bet kurią kitą nepriklausomų parametrų porą. Kita vertus, esant f nepriklausomų parametrų, termodinaminės pusiausvyros būsenos gali būti aprašomos temperatūra T ir $f-1$ vidiniais parametrais:

$$T, x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_{f-1}. \quad (\text{I.1.1})$$

Vidiniai parametrai gali būti tūris, sistemos elektrinė poliarizacija ar įmagnetėjimas.

Kiekvieną vidinį parametrą x_i atitinka apibendrintoji jėga Y_i . Funkcinė priklausomybė tarp apibendrintosios jėgos ir sistemos parametru vadinama būsenos šilumine pusiausvyros lygtimi:

$$Y_i = Y_i(T, x_1, \dots, x_{f-1}). \quad (\text{I.1.2})$$

Paprastosios sistemos šiluminės pusiausvyros būseną nusako priklausomybę tarp slėgio, temperatūros ir tūrio:

$$F(p, T, V) = 0. \quad (\text{I.1.3})$$

Ši lygtis vadinama būsenos lygtimi.

Labai praretintos dujos – idealiosios dujos aprašomos Klapeirono ir Mendelejevo lygtimi:

$$pV = \frac{m}{\mu} RT = nRT. \quad (\text{I.1.4})$$

Čia R – universalioji dujų konstanta, kuri lygi $8,3 \text{ J/Kmol}$, m – dujų masė, μ – molinė masė, $\frac{m}{\mu} = n$ – medžiagos kiekis.

Realiųjų dujų būsenos aprašomos Van der Valso lygtimi:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nRT. \quad (\text{I.1.5})$$

Čia a ir b – koeficientai, priklausantys nuo dujų kiekio, prigimties ir dalelių tarpusavio sąveikos. Pataisa b atsižvelgiama į tai, kad spaudžiamos dujos negali užimti tūrio, mažesnio už suminį molekulių tūrį, o koeficientu a išsamiai apibūdinama toliveikė sąveika tarp molekulių.

Van der Valso lygtis galioja ne tik realiosioms dujoms, bet ir skystosioms būsenoms. Kai skysčio temperatūra $T = T_k$, o slėgis $p = p_k$, skirtumas tarp skysčio ir dujų dingsta – sistema pereina į krizinę būseną, apibūdinamą parametrais T_k, p_k, V_k , kur tūris V_k priklauso nuo medžiagos masės. Kriziniai parametrai apskaičiuojami iš lygčių sistemos:

$$\begin{cases} p = f(T, V), \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 \end{cases} \quad (\text{I.1.6})$$

Kiekviena sistema turi savo vidinę energiją E . Idealiųjų dujų vidinę energiją sudaro molekulių netvarkingo slenkamojo, sukamojo ir svyruojamojo judėjimo kinetinės energijos. Todėl vidutinė vienos molekulės energija

$$e_0 = \frac{f}{2} kT. \quad (\text{I.1.7})$$

Čia f yra sistemą sudarančio atomo ar molekulės laisvės laipsnių skaičius. Vienatomių idealiųjų dujų $f = 3$, o dviatomių dujų $f = 5$. Masės m idealiųjų dujų vidinė energija

$$E = \frac{f}{2} \frac{m}{\mu} RT. \quad (\text{I.1.8})$$

Ryšį tarp sistemos vidinės energijos pokyčio ΔE , sistemos gauto ar atiduoto šilumos kiekio Q ir darbo A , kuris atliekamas sistemai per nagrinėjamą procesą, nurodo pirmasis termodinamikos dėsnis. Esant baigtiniam procesui, jis užrašomas taip:

$$\Delta E = Q + A, \quad (\text{I.1.9})$$

kur $\Delta E = E_2 - E_1$ yra energijos pokytis, atsiradęs pereinant sistemai iš vienos būsenos į kitą.

Galima suformuluoti pirmąjį termodinamikos dėsnį: yra tokia sistemos būsenos funkcija – energija, kuri gali kisti tik sistemai atliekant darbą arba vykstant šilumos mainams.

Energija yra sistemos būsenos funkcija:

$$E = E(T, x_1, x_2, \dots, x_{f-p}). \quad (\text{I.1.10})$$

Esant paprastajai termodinaminei sistemai, ši funkcija

$$E = E(T, V). \quad (\text{I.1.11})$$

Pirmasis termodinamikos dėsnis elementariajam procesui užrašomas taip:

$$dE = \delta Q + \delta A, \quad (\text{I.1.12})$$

kur dE – vidinės energijos pokytis, kuris yra pilnasis diferencialas, δQ – sistemos gautas elementarus šilumos kiekis, δA – sistemai atliktas elementarus darbas, išreiškiamas per apibendrintąsias termodinamines jėgas Y_i ir vidinių parametrų dx_i diferencialus:

$$\delta A = \sum_i Y_i dx_i. \quad (\text{I.1.13})$$

Elementarus šilumos kiekis δQ yra pilnojo diferencialo dE ir elementaraus darbo δA , kuris nėra pilnasis diferencialas, skirtumas:

$$\delta Q = dE - \delta A. \quad (\text{I.1.14})$$

Šilumos kiekis, kaip ir darbas, yra ne būsenos, o proceso charakteristika. Tačiau jų suma $\delta Q + \delta A$ jau yra pilnasis būsenos funkcijos E diferencialas.

Kai procesas yra pusiausvirasis ir kai dirba tik slėgio jėgos, sistemai atliktas darbas

$$\delta A = -pdV. \quad (\text{I.1.15})$$

Tuomet pirmasis termodinamikos dėsnis yra užrašomas taip:

$$dE = \delta Q - pdV. \quad (\text{I.1.16})$$

Reikia atkreipti dėmesį į tai, kad darbas yra laikomas teigiamu, kai jį atlieka išorinės jėgos (išorės slėgis mažina sistemos tūrį), o neigiamu – kai darbą atlieka pati sistema (sistema plečiasi, įveikdama išorės slėgį).

Darbą sistemai gali atlikti ne tik mechaninės, bet ir magnetinės ar elektrinės jėgos. Pavyzdžiui, magnetinio lauko, kurio stiprumas H , atliktas elementarusis darbas, keičiant sistemos įmagnetėjimą M dydžiu dM ,

$$\delta A = \mu_0 H dM . \quad (\text{I.1.17})$$

Šiuo atveju pirmasis termodinamikos dėsnis yra užrašomas taip:

$$dE = \delta Q + \mu_0 H dM . \quad (\text{I.1.18})$$

Svarbus dydis nagrinėjant termodinamines sistemas yra šiluminė talpa c , kuri apibrėžiama tokia lygtimi:

$$c = \frac{\delta Q}{dT} . \quad (\text{I.1.19})$$

Tai dydis, kuris priklauso nuo šilumos perdavimo proceso. Esant pastoviam slėgiui, turime šiluminę talpą c_p , esant pastoviam tūriui – c_v . Molinė šiluma skaitine verte lygi šilumos kiekiui, kurį suteikus vienam moliui medžiagos temperatūra pakyla vienu laipsniu.

Dažnai naudojamos molinės šilumos c_p ir c_v . Tai šilumos kiekiai, kuriuos reikia suteikti vienam moliui medžiagos esant pastoviam slėgiui ir nekintančiam tūriui, norint pakelti temperatūrą vienu laipsniu. Idealiųjų dujų molines talpas galima išreikšti taip:

$$c_v = \frac{f}{2} R \text{ ir } c_p = \frac{f+2}{2} R. \quad (\text{I.1.20})$$

Jų skirtumas nusako Majerio sąryšį:

$$c_p - c_v = R. \quad (\text{I.1.21})$$

Šiluminių talpų santykis

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{f+2}{f}. \quad (\text{I.1.22})$$

Koeficientas γ apibūdina idealiųjų dujų adiabatinių plėtimąsi arba traukimąsi, kurio metu nevyksta šilumos mainai tarp dujų ir aplinkos ir kuris yra aprašomas lygtimi

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (\text{I.1.23})$$

Jei proceso metu šiluminė talpa yra pastovi, turime politropinį procesą. Idealiųjų dujų politropinis procesas aprašomas lygtimi

$$pV^m = \text{const}. \quad (\text{I.1.24})$$

Politropinio proceso šiluminė talpa

$$c = \frac{mc_v - c_p}{m-1} = \frac{m-\gamma}{m-1} c_v. \quad (\text{I.1.25})$$

Politropinis procesas apima izoterminį ($m = 1$), adiabatiniį ($m = \gamma$), izobarinį ($m = 0$) ir izochorinį ($1/m = 0$) procesus.

Uždaviniuose gali būti naudojamos šios termodinaminės charakteristikos:

- 1) šiluminio plėtimosi koeficientas α , kuris nusako, kiek pasikeičia vienetinis tūris, izobariškai pakeitus temperatūrą:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p; \quad (\text{I.1.26})$$

- 2) izoterminio spūdimumo koeficientas β_T , kuris nusako, kiek pakinta vienetinis tūris, izotermiškai pakeitus slėgį:

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T; \quad (\text{I.1.27})$$

- 3) šiluminio slėgio koeficientas γ_o , kuris nusako, kiek pasikeičia vienetinis slėgis, izochoriškai pakeitus temperatūrą:

$$\gamma_o = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (\text{I.1.28})$$

I.2. UŽDAVINIŲ SPRENDIMO PAVYZDŽIAI

I.1. Vienas kilomolis deguonies yra 300 K temperatūros, jo slėgis – 10^7 Pa. Rasti dujų tūrį, laikant, kad dujų būseną esamomis sąlygomis aprašoma Van der Valso lygtimi. O_2 koeficientų a ir b reikšmės yra tokios: $a = 1,35 \times 10^5 \text{ Nm}^4/\text{kmol}^2$, $b = 3 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{kmol}$.

SPRENDIMAS

Uždavinį spręsimė taikydami gretutinių artinių metodą Van der Valso lygčiai:

$$V = \frac{RT}{p + \frac{a}{V^2}} + b. \quad (\text{I.2.1})$$

Pirmame artinyje, atmetę koeficientus a ir b , gauname:

$$V_1 = \frac{RT}{p} \approx 0,25 \text{ m}^3. \quad (\text{I.2.2})$$

Antrame artinyje tūrio vertę V_1 įrašome į dešinę formulės pusę:

$$V_2 = \frac{RT}{p + \frac{a}{V_1^2}} + b \approx 0,238 \text{ m}^3. \quad (\text{I.2.3})$$

Tokį metodą taikysime uždaviniui, kol V_n vertė atitiks V_{n-1} :

$$V_3 = \frac{RT}{p + \frac{a}{V_2^2}} + b \approx 0,233 \text{ m}^3, V_4 \approx 0,232 \text{ m}^3, V_5 \approx 0,232 \text{ m}^3. \quad (\text{I.2.4})$$

Penktas artinys sutampa su ketvirtu trečio ženklų po kablelio tikslumu. Todėl ieškomas tūris

$$V = 0,232 \text{ m}^3.$$

I.2. Apskaičiuoti tūrinio plėtimosi koeficientą α , izoterminio spūdimumo koeficientą β_T ir šiluminio slėgio koeficientą γ_0 Van der Valso dujoms.

SPRENDIMAS

Van der Valso lygtis gali būti užrašyta tokiu būdu:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad (I.2.5)$$

todėl

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}. \quad (I.2.6)$$

Iš čia galime išreikšti γ_0 koeficientą:

$$\gamma_0 = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{V^2 R}{V^2 RT - a(V-b)}. \quad (I.2.7)$$

Tarkime, kad turime būsenos lygtį $p = p(T, V)$, kurios pilnasis diferencialas

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV. \quad (I.2.8)$$

Iš čia galime išreikšti β_T koeficientą:

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{(V-b)^2}{2a \left(1 - \frac{b}{V} \right)^2 - RTV}. \quad (\text{I.2.9})$$

Išsireiškiame

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{V-b}{T - \frac{2a(V-b)^2}{RV^3}}. \quad (\text{I.2.10})$$

Galime išreikšti ir šiluminio plėtimosi koeficientą α :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1 - \frac{b}{V}}{1 - \frac{2a}{RTV} \left(1 - \frac{b}{V} \right)^2} \cdot \frac{1}{T}. \quad (\text{I.2.11})$$

I.3. Rasti Van der Valso dujų krizinius parametrus V_k, p_k, T_k , išreiškiant juos per koeficientus a ir b .

SPRENDIMAS

Kriziniame taške sistemos parametrai tenkina Van der Valso lygtį ir lygybes:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0. \quad (\text{I.2.12})$$

Tai yra

$$\left. \begin{aligned} p &= \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \\ -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} &= 0, \\ \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (I.2.13)$$

Išsprendę šią sistemą, gauname:

$$V_k = 3b, T_k = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb}, p_k = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}. \quad (I.2.14)$$

I.4. Nustatyti ryšį tarp dujų slėgio, temperatūros ir tūrio krizinių parametrų. Dujos tenkina Van der Valso lygtį. Apskaičiuoti šiai lygčiai krizinį koeficientą $s = \frac{RT_k}{p_k V_k}$ ir palyginti jį su eksperimentiškai nustatyta reikšme (vidutinė eksperimentinė krizinio koeficiento s vertė dujoms $s_e = 3,7$).

SPRENDIMAS

Kriziniai parametrai tenkina Van der Valso lygtį, t. y.

$$p_k = \frac{RT_k}{V_k - b} - \frac{a}{V_k^2}. \quad (I.2.15)$$

Įrašome į šią lygtį koeficientų a ir b vertes, išreikštas per krizinius parametrus:

$$b = \frac{V_k}{3}, a = \frac{9}{8} RT_k V_k. \quad (I.2.16)$$

Gauname

$$p_k = \frac{3}{8} \frac{RT_k}{V_k}. \quad (I.2.17)$$

Dabar apskaičiuosime krizinio koeficiento reikšmę:

$$s = \frac{RT_k}{p_k V_k} = \frac{8}{3} \approx 2,67. \quad (I.2.18)$$

Gautas atsakymas rodo, kad visų medžiagų jis turėtų būti vienodas, nes nepriklauso nuo a ir b koeficientų. Tačiau iš tiesų skirtingų dujų koeficientas s turi skirtingas reikšmes, tik visuomet didesnes nei 2,67, o apskaičiuotas krizinis koeficientas $s < s_e$.

I.5. Naudojant krizinius parametrus kaip slėgio, tūrio ir temperatūros matavimo vienetus, apskaičiuoti nedimensinius dydžius $\pi = \frac{p}{p_k}, \varphi = \frac{V}{V_k}, \tau = \frac{T}{T_k}$. Sudaryti būsenos lygtį iš šių dydžių, kurie paprastai vadinami Van der Valso išvestiniais dydžiais.

SPRENDIMAS

Į Van der Valso lygtį įrašome šias reikšmes:

$$p = \pi \cdot p_k, V = \varphi \cdot V_k, T = \tau \cdot T_k. \quad (I.2.19)$$

Čia

$$p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad V_k = 3b, \quad T_k = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb}. \quad (\text{I.2.20})$$

Galiausiai gauname:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) (3\varphi - 1) = 8\tau. \quad (\text{I.2.21})$$

I.6. Gauti ir iširti darbo, kurį atliko vienas kilomolis idealiųjų dujų politropiškai išsiplėsdamas ($pV^m = \text{const}$), išraišką, priklausančią nuo politropės rodiklio m . Šiluminė talpa

$$c = \frac{m - \gamma}{m - 1} c_V, \quad \text{čia } \gamma = \frac{c_p}{c_V}. \quad (\text{I.2.22})$$

SPRENDIMAS

Remiantis pirmuoju termodinamikos dėsniu, sistemai atlikto darbo išraiška yra tokia:

$$A = \Delta E - Q. \quad (\text{I.2.23})$$

Kadangi dujoms politropiškai plečiantis šiluminė talpa c yra pastovi, gautas šilumos kiekis

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} c dT = c(T_2 - T_1). \quad (\text{I.2.24})$$

Kita vertus, vidinės energijos pokytis

$$\Delta E = c_V(T_2 - T_1). \quad (\text{I.2.25})$$

Todėl

$$A = (c - c_p) (T_1 - T_2). \quad (I.2.26)$$

Išskaitę $c - c_p$ reikšmę, gauname

$$A = \frac{R}{1-m} (T_1 - T_2). \quad (I.2.27)$$

Iš šios išraiškos matome, kad:

1) dujoms politropiškai plečiantis ($A < 0$), kai politropės $m > 1$, idealiosios dujos vėsta ($T_2 < T_1$); ši išvada galioja ir adiabatiniame dujų plėtimuisi, kai $m = \gamma = c_p/c_v$;

2) dujoms politropiškai plečiantis ($A < 0$), kai $m < 1$, dujos kaita ($T_2 > T_1$);

3) dujoms izotermiškai plečiantis ($m = 1, A < 0$), jų temperatūra nekinta ($T_2 = T_1$).

I.7. Kokią šilumos kiekio dalį sudaro vieno molio izobariškai besiplečiančių idealiųjų dujų atliktas darbas?

SPRENDIMAS

Dujoms izobariškai besiplečdamos atlieka darbą:

$$A = -p (V_2 - V_1). \quad (I.2.28)$$

Izobarinis idealiųjų dujų procesas yra politropinis – $m = 0$, todėl (žr. I.6 užd.)

$$A = -R (T_2 - T_1). \quad (I.2.29)$$

Iš čia randame temperatūrų skirtumą:

$$T_2 - T_1 = \frac{p(V_2 - V_1)}{\nu R}. \quad (I.2.30)$$

Kita vertus, izobarinio proceso metu perduotas šilumos kiekis

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = c_p (T_2 - T_1). \quad (I.2.31)$$

Kadangi vieno molio idealiųjų dujų $c_p - c_v = R$ (Majerio sąryšis), tai atlikto darbo ir suteikto šilumos kiekio santykis

$$\frac{A}{Q} = \frac{c_v - c_p}{c_p} = \frac{1}{\gamma} - 1. \quad (I.2.32)$$

I.8. Remiantis pirmuoju termodinamikos dėsniu, rasti bendrą $c_p - c_v$ išraišką vienalytei izotropinei sistemai.

SPRENDIMAS

Remiantis pirmuoju termodinamikos dėsniu, sistemai suteiktas elementarus šilumos kiekis

$$\delta Q = dE + pdV. \quad (I.2.33)$$

Nagrinėkime energiją kaip tūrio ir temperatūros funkciją: $E = E(V, T)$. Tuomet

$$\delta Q = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (I.2.34)$$

Iš čia

$$\begin{aligned}c_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V, \\c_p &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.\end{aligned}\tag{I.2.35}$$

Tuomet skirtumas $c_p - c_V$ bus apskaičiuojamas taip:

$$c_p - c_V = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.\tag{I.2.36}$$

I.9. Rasti skirtumą $c_p - c_V$ Van der Valso dujoms, kurios aprašomos lygtimi $(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = \nu RT$, jeigu

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2}.\tag{I.2.37}$$

SPRENDIMAS

Sąryšį $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2}$ įrašome į išraišką, gautą ankstesniame uždavinyje, ir gauname

$$c_p - c_V = \left(p + \frac{a}{V^2} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.\tag{I.2.38}$$

Išvestinę $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ apskaičiuosime diferencijuodami Van der Valso lygtį:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V-b}{T} \frac{1}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}} . \quad (\text{I.2.39})$$

Tuomet randame

$$c_p - c_V = \frac{R}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}} . \quad (\text{I.2.40})$$

Kai į sąveiką tarp atomų neatsižvelgiama ($a = 0$), pastaroji lygtis sutampa su idealiųjų dujų Majerio sąryšiu.

I.10. Apskaičiuoti idealaus paramagnetiko šiluminių talpų skirtumą, esant pastoviam magnetinio lauko stiprumui ir pastoviam įmagnetinimui, t. y. $c_H - c_M$. Vidinė idealaus paramagnetiko energija priklauso tik nuo temperatūros, o įmagnetėjimas tiesiškai priklauso nuo magnetinio lauko stiprumo:

$$M = \chi H. \quad (\text{I.2.41})$$

SPRENDIMAS

Remiamės pirmuoju termodinamikos dėsnium:

$$\delta Q = dE - \mu_0 H dM . \quad (\text{I.2.42})$$

Pasirinkę kintamais dydžiais įmagnetinimą M ir temperatūrą T , užrašome:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_M dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial M} \right)_T - \mu_0 H \right] dM. \quad (I.2.43)$$

Iš čia išreiškiame šiluminę talpą:

$$c_M = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_M = \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_M. \quad (I.2.44)$$

Randame

$$c_H = c_M + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial M} \right)_T - \mu_0 H \right] \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right) H. \quad (I.2.45)$$

Idealiam paramagnetikui galioja $\left(\frac{\partial E}{\partial M} \right)_T = 0$. Tada pasinaudoję tiesiniu sąryšiu $M = \chi H$ ir Kiuri dėsniumi $\chi = \text{const} / T$ gauname

$$c_H - c_M = \frac{aH^2}{T^2}, \quad (I.2.46)$$

kur $a = \text{const} \mu_0$.

I.11. Rasti 25 g oro vidinę energiją, kai oro temperatūra 27 °C. Kokią dalį šios energijos sudaro slenkamojo ir sukamojo judėjimo energija? Laikyti orą idealiosiomis dujomis.

SPRENDIMAS

Vidinę energiją apskaičiuosime taikydami formulę

$$E = \frac{f}{2} \frac{m}{\mu} RT. \quad (I.2.47)$$

Kadangi orą daugiausia sudaro dviatomės molekulės, tai orui tenka penki laisvės laipsniai: $f = 5$ (slenkamajam judėjimui – trys laisvės laipsniai, o sukamajam – du). Apskaičiuavę gauname:

$$E = 5400 \text{ J}, E_{slenk.} = 3200 \text{ J}, E_{suk.} = 2200 \text{ J}. \quad (I.2.48)$$

I.12. Vandens garams, esant temperatūrų intervalui nuo $t_1 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ iki $t_2 = 650 \text{ }^\circ\text{C}$, Nernstas sukūrė empirinę molinės šiluminės talpos formulę

$$c_p = (8,62 + 0,02t + 7,2 \times 10^{-9}t^2) \text{ cal/mol}\times\text{K}. \quad (I.2.49)$$

Kaip pasikeis vandens garų vidinė energija, kaitinant garus nuo t_1 iki t_2 ? Tarkime, kad apytiksliai galioja idealiosioms dujoms būdingos lygybės $c_p - c_v = R$ ir $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$.

SPRENDIMAS

Integruodami $c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v$ pagal temperatūrą ir laikydami, kad $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$, gauname:

$$E(T) = \int_0^T c_v dT + E_0, \quad (I.2.50)$$

t. y.

$$E(t_2) - E(t_1) = \int_{t_1}^{t_2} (c_p - R) dt . \quad (I.2.51)$$

Įrašę duotus dydžius, gauname:

$$E(t_2) - E(t_1) = 6,63(t_2 - t_1) + 0,01(t_2^2 - t_1^2) + 2,4 \times 10^{-3}(t_2^3 - t_1^3). \quad (I.2.52)$$

$$\Delta E = 8,54 \times 10^3 \text{ cal/K} \times \text{mol}. \quad (I.2.53)$$

I.3. UŽDAVINIAI SAVARANKIŠKAM DARBUI

I.13. Rasti F_2 dujų, kurių temperatūra 20°C ir slėgis $0,247 \text{ atm}$, tankį.

I.14. Idealiųjų dujų adiabatiškai išsiplečia tuštumoje iki dvigubai didesnio tūrio. Pradiniai parametrai V, p, T . Rasti galutinius pusiausviros būsenos parametrus.

I.15. Apskaičiuoti termodinaminius koeficientus α, β_T ir γ_0 idealioms dujoms, esant normalioms sąlygoms.

I.16. Rasti ryšį tarp termodinaminių koeficientų α, β_T ir γ_0 .

I.17. Apskaičiuoti termodinaminius koeficientus α ir β_T dujoms, aprašomoms lygtimi, kurią pasiūlė Berthelotas:

$$\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT. \quad (\text{I.3.1})$$

I.18. Įrodyti, kad idealiųjų dujų koeficientai α ir β_T yra tokie: $\alpha = 1/T$ ir $\beta_T = 1/p$. Apskaičiuoti skaitines šių koeficientų vertes esant normalioms sąlygoms: $T = 273 \text{ K}$ ir $p = 760 \text{ mmHg}$.

I.19. Apskaičiuoti deguonies krizinę temperatūrą ir krizinį slėgį. Deguonies koeficientai a ir b Van der Valso lygtyje yra tokie: $a = 13,46 \times 10^5 \text{ Nm}^4/\text{kmol}^2$, $b = 3,16 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{kmol}$.

I.20. Pasinaudojant lentelėje užrašytais kriziniais parametrais T_k ir p_k , apskaičiuoti kai kurių medžiagų koeficientus a ir b , įeinančius į Van der Valso lygtį.

MEDŽIAGA	T_k, K	$p_k \times 10^{-6}, \text{N/m}^3$
Vandens garai	647	22,0
Anglies dioksidas	304	7,4
Deguonis	154	5,07
Azotas	126	3,4
Vandenilis	33	1,3
Helis	5,2	0,23

I.21. Apskaičiuoti helio, kuriam galioja Van der Valso lygtis, krizinį tankį, kai krizinių parametrų vertės yra tokios: $T_k = 5,2 \text{ K}$, $p_k = 0,23 \times 10^{-6}, \text{N/m}^3$.

I.22. Apskaičiuoti krizinius parametrus T_k, p_k, V_k Van der Valso dujoms. Šiuos koeficientus išreikšti parametrais a ir b .

I.23. Van der Valso lygtis pakankamai tiksliai apibūdina realiųjų dujų būseną. Klauzijas pasiūlė kitą empirinę lygtį, kuri geriau atitinka eksperimentą:

$$\left[p + \frac{a}{T(V+c)^2} \right] (V-b) = RT, \quad (I.3.2)$$

kur a, b ir c yra tiriamas dujas apibūdinantys koeficientai. Išreikšti krizinius parametrus T_k, p_k, V_k šiais a, b ir c koeficientais.

I.24. Turime realiųjų dujų būsenos lygtį, kurią pasiūlė Bertlas:

$\left(p + \frac{a}{TV^2} \right) (V-b) = RT$. Išreikšti krizinius parametrus T_k, p_k, V_k koeficientais a ir b . Rasti krizinį koeficientą

$$s = \frac{RT_k}{p_k V_k}. \quad (I.3.3)$$

I.25. Anglies dioksido krizinė temperatūra yra 31°C , o krizinis slėgis – 73 atm . Apskaičiuoti krizinį tūrį V_k , kurį užima kilomolis CO_2 dujų, kurioms galioja Van der Valso lygtis.

I.26. Apskaičiuoti, kiek kartų dujų, apibūdinamų Van der Valso lygtimi, slėgis yra didesnis už jų krizinį slėgį, jei yra žinoma, kad dujų temperatūra ir tūris yra du kartus didesni už jų kritinius parametrus.

I.27. Užrašyti n kilomolių dujoms Van der Valso lygtį.

I.28. 2 kmol azoto temperatūra yra 300 K, o slėgis – $5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$. Rasti dujų tūrį, taikant azoto dujoms Van der Valso lygtį, kai $a = 1,36 \times 10^5 \text{ Nm}^4/\text{kmol}^2$, $b = 3,85 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{kmol}$.

Nuoroda: žiūrėti I.1 uždavinio sprendimą.

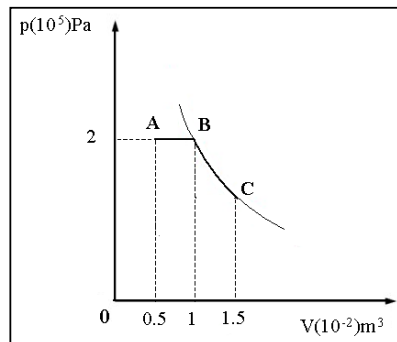
I.29. Išvesti izotermiškai besiplečiančių dujų darbo formulę: a) idealiosioms dujoms, b) dujoms, apibūdinamoms Van der Valso lygtimi.

I.30. Išreikšti izobariškai besiplečiančių dujų darbą nuo V_1 iki V_2 .

I.31. Išreikšti dujų darbą, kurį atlieka idealiosios dujos adiabatškai išsiplėsdamos. Jų tūris kinta nuo V_1 iki V_2 , o pradinė temperatūra yra T_1 .

I.32. 52 mm skersmens cilindre su stūmokliu yra 2 atmosferų slėgio dujos. Apskaičiuoti darbą, kurį atlieka dujos stumdamos stūmoklį iš cilindro nedideliu (palyginti su cilindro ilgiu) 3 mm atstumu.

I.33. Turime dviejų pakopų procesą: izobarinį ir



I.1 pav.

izoterminį. Inde yra 0,5 mol idealiųjų dujų. Iš pradžių vykta izobarinis plėtimasis AB, po to – izoterminis plėtimasis BC, kaip pavaizduota paveiksle. Ties tašku A dujų slėgis yra $2,0 \times 10^5$ Pa, tūris – 5 l. Dujų tūris pakinta iki $1,0 \times 10^{-2}$ m³ ties tašku B ir iki $1,5 \times 10^{-2}$ m³ ties C. Apskaičiuoti dujų atliekamą darbą (pav. I.1).

I.34. Apskaičiuoti 1 kilomolio izotermiškai besiplečiančių nuo V_1 iki V_2 dujų darbą. Dujų būseną apibūdinama: a) Klapeirono ir Mendelejevo lygtimi, b) Van der Valso lygtimi.

I.35. Turime 1 kilomolį idealiųjų dujų, laikomų normaliomis sąlygomis ($V_o = 22414$ l, $p = 1$ atm). Apskaičiuoti darbą, reikalingą sistemai suspausti iki dvigubai mažesnio tūrio nei pradinis. Procesas vyksta pagal Boilio ir Marioto dėsnį.

I.36. Turime dviejų rūšių dujas, kurių pradinis tūris vienodas. Staiga šios dujos adiabatiškai suspaudžiamos ($pV^\gamma = const$) iki dvigubai mažesnio tūrio. Apskaičiuoti santykį darbų, reikalingų dujoms suspausti, kai pirmosios dujos yra viatomės ($\gamma_1 = \frac{5}{3}$), o antrosios – dviatomės ($\gamma_2 = \frac{7}{5}$).

I.37. Išreikšti darbą, kurį atlieka idealiosios dujos politropiškai ($pV^m = const$) besiplešdamos nuo V_1 iki V_2 , kai pradinis slėgis p_1 .

I.38. Idealiosios dujos, kurių tūris $V_o = 5$ l, slėgis $p_o = 2 \times 10^5$ N/m², temperatūra $T_o = 290$ K, buvo pašildytos nekeičiant tūrio, tuomet izobariškai išsiplėtė. Darbas, atliktas dujoms plečiantis, lygus 200 J. Kaip pasikeitė temperatūra dujoms izobariškai išsiplėtus?

I.39. Dviatomėms dujoms suteikiamas 500 cal šilumos kiekis. Tuo metu dujos plečiasi, esant pastoviam slėgiui. Apskaičiuoti besiplečiančių dujų darbą.

I.40. Nustatyti šilumos kiekį Q , išsiskyrusį izotermiškai spaudžiant 2 kg azoto nuo normalaus slėgio $p_o = 1,013 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ iki $p_1 = 6,078 \times 10^5 \text{ N/m}^2$. Azoto temperatūra $T = 300 \text{ K}$. Tarkime, kad dujos idealiosios.

I.41. Kokį šilumos kiekį Q gauna idealiosios dujos politropiškai besiplėsdamos ($pV^m = \text{const}$), kai tūris kinta nuo V_1 iki V_2 , o pradinis slėgis p_1 ?

I.42. Apskaičiuoti darbą, kurį atliko tam tikros masės deguonis politropiškai besiplėsdamas. Slėgis ir tūris kito nuo $p_1 = 4,052 \text{ N/m}^2$ ir $V_1 = 10^{-3} \text{ m}^3$ iki $p_2 = 1,013 \times 10^5 \text{ N / m}^2$ ir $V_2 = 2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$.

I.43. Adiabatiškai spaudžiant 1 kilomolį idealiųjų dviatomių dujų, buvo atliktas 146 J darbas. Kaip pakito temperatūra proceso metu?

I.44. Remiantis pirmuoju termodinamikos dėsniu, išvesti diferencialinę adiabatės lygtį vienaarūšei izotropinei sistemai per V ir T parametrus.

I.45. Pasiremiant pirmuoju termodinamikos dėsniu, gauti diferencialinę politropės išraišką su šilumine talpa vienaarūšei sistemai per kintamuosius T ir V . Suintegruoti ją idealiųjų dujų atveju.

I.46. Išreikšti idealiųjų dujų, kai joms galioja $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$, skirtumą $c_p - c_v$.

I.47. Apskaičiuoti deguonies šiluminės talpas esant pastoviam tūriui ir pastoviam slėgiui, kai molinė šiluminė talpa, esant pastoviam tūriui, apytiksliai lygi $20,8 \times 10^3 \text{ J / kmol} \times \text{K}$.

I.48. Gauti dujų mišinio, sudaryto iš n_1 kilomolių vienasiatomių dujų, kurių molinė masė μ_1 , ir iš n_2 kilomolių dviatomių dujų, kurių molinė masė μ_2 , bendrąsias šiluminių talpų c_p ir c_v išraiškas bei jų santykį $\frac{c_p}{c_v}$.

I.49. 70 % mišinio masės sudaro vandenilis, 30 % – neonas. Apskaičiuoti šio mišinio molines šiluminės talpas c_p ir c_v .

I.50. Apskaičiuoti dujų mišinio, sudaryto iš 3 kilomolių neono ir 2 kilomolių azoto, šiluminę talpą, esant pastoviam slėgiui.

I.51. Apskaičiuoti dujų mišinio, sudaryto iš 2 kilomolių helio ir 0,5 kilomolio deguonies, $\frac{c_p}{c_v}$ santykį.

I.52. Gauti idealiųjų dujų adiabatės išraišką per kintamuosius T ir V .

I.53. Gauti Van der Valso dujų adiabatės išraišką per kintamuosius T ir V .

I.54. Įrodyti, kad garso greitis v_s ($v_s = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{adiab}}$) idealiosiose dujose tiesiogiai proporcingas \sqrt{T} .

I.55. Nustatyti garso greitį $v_s = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{adiab}}$ realiosiose dujose, apibūdinamose Van der Valso lygtimi.

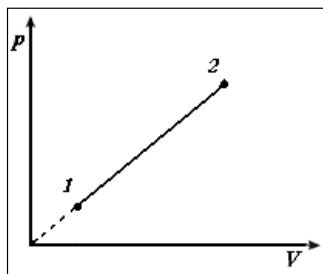
I.56. Užrašyti proceso, kurio šiluminė talpa $c = \alpha T$ ($\alpha = const$), lygtį. Dujos yra idealiosios.

I.57. Praretintų dujų, kurių energija esant pastoviai temperatūrai nepriklauso nuo tūrio, būseną keičiama uždaruoju procesu – Majerio ciklu. Iš pradžių (iš būsenos 1) dujos laisvai adiatiškai plečiasi, kol jų tūris nuo V_1 padidėja iki V_2 (būsena 2). Po to jos, esant pastoviam slėgiui, pusiausvirai suspaudžiamos iki pradinio tūrio (būsena 3) ir pagaliau, esant pastoviam tūriui, pusiausvirai šildomos, kol slėgis pasiekia pradinę vertę. Apskaičiuoti šiluminių talpų skirtumą $c_p - c_v$, laikant jas pastoviomis.

I.58. Du moliai deguonies labai lėtai pereina iš būsenos 1 į būseną 2. Kiek reikia suteikti dujoms šilumos, kad procesas vyktų, kaip pavaizduota I.2 paveiksle?

I.59. Kokio šilumos kiekio, esant pastoviam slėgiui, reikia 15 g vandenilio, kad jo temperatūra pakiltų 100 laipsnių?

I.60. Remiantis tapatybe $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$



I.2 pav.

įrodyti, kad idealiųjų dujų vidinė energija ir šiluminė talpa nepriklauso nuo tūrio, esant pastoviai temperatūrai, t. y.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ ir } \left(\frac{\partial c_V}{\partial V}\right)_T = 0. \quad (\text{I.3.4})$$

I.61. Empirinė formulė, rodanti anglies dioksido molinės šiluminės talpos c_p priklausomybę nuo temperatūros tarp $t_1 = -75^\circ\text{C}$ ir $t_2 = 20^\circ\text{C}$, yra $c_p = (8,71 + 6,6 \times 10^{-3}t - 2,2 \times 10^{-6}t^2) \text{ cal / (K}\cdot\text{mol)}$. Tarkime, kad CO_2 dujoms galioja lygybės $c_p - c_V = R$ ir $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$. Apskaičiuoti vidinės energijos pokytį, dujas šildant nuo t_1 iki t_2 .

I.62. Apskaičiuoti, kokia dalis šilumos, gautos per izobarinį procesą, sunaudojama vidinei dviatomių idealiųjų dujų energijai padidinti.

I.63. $0,7 \text{ m}^3$ oro yra šildoma nuo 25°C temperatūros iki 175°C , esant pastoviam $1,46 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ slėgiui. Apskaičiuoti vidinės energijos pokytį, dujų atliktą darbą ir gautą šilumos kiekį, orą laikant idealiosiomis dujomis ir žinant, kad $c_p = 0,24 \text{ kcal / (K}\cdot\text{kg)}$.

I.64. Apskaičiuoti darbą, vidinės energijos pokytį ir gautą (ar išskirtą) šilumos kiekį, kai $0,5 \text{ kg}$ oro plečiasi politropiškai ($m = 1,5$). Oro pradinė temperatūra yra 150°C , galinė – 50°C ir $c_V = 0,17 \text{ kcal/(K}\cdot\text{kg)}$.

I.65. Kambaryje kurį laiką veikė šildytuvas. Oro temperatūra pakilo nuo T_1 iki T_2 , slėgis nepakito – liko toks, kaip už kambario ribų. Laikant orą idealiosiomis dujomis, apskaičiuoti jo vidinės energijos pokytį.

I.66. Panaudojant tapatybę $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ gauti vidinės energijos išraišką Van der Valso dujoms, žinant, kad c_V nepriklauso nuo temperatūros.

I.67. Kokį šilumos kiekį reikia suteikti vienam moliui Van der Valso dujų ($c_V = \text{const}$), kad tuštumoje besiplečiančių nuo V_1 iki V_2 dujų temperatūra nepasikeistų?

I.68. Kokį darbą atlieka vienas molis Van der Valso dujų adiatiškai plėsdamasis, tūriui keičiantis nuo V_1 iki V_2 ? Pradinė temperatūra yra T_1 , o c_V nepriklauso nuo temperatūros ir tūrio.

I.69. Du indai, kurių tūriai vienodi, t. y. $V_1 = V_2 = 10^{-3} \text{ m}^3$, yra sujungti vamzdeliu. Viename inde yra azotas, kurio slėgis – $1,013 \times 10^5 \text{ N/m}^2$, o kitame – vakuumas. Dujos apibūdinamos Van der Valso lygtimi, o indai ir vamzdelis yra adiatiškai izoliuoti. Kaip pasikeis sistemos temperatūra atsukus kranelį? Pradinė dujų temperatūra $T = 290 \text{ K}$, o a vertė Van der Valso lygtyje yra $1,36 \times 10^5 \text{ Nm}^4/\text{kmol}^2$.

II SKYRIUS

II.1. ANTRASIS TERMODINAMIKOS DĖSNIS

Antrasis termodinamikos dėsnis įveda naują pusiausvriosios sistemos būsenos funkciją – entropiją S , kuri adiabatiškai izoliuotose sistemose vykstant grįžtamajam procesui nekinta, o esant negrįžtamajam procesui didėja.

Entropijos pokytis sistemai pereinant iš būsenos A į būseną B apskaičiuojamas taip:

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T} . \quad (\text{II.1.1})$$

Lygybės ženklas galioja grįžtamiesiems procesams, o nelygybės – negrįžtamiesiems.

Be galo mažas pusiausvriosios sistemos entropijos pokytis esant grįžtamajam procesui yra

$$dS = \frac{\delta Q}{T} . \quad (\text{II.1.2})$$

Susieję šią išraišką su pirmuoju termodinamikos dėsniu

$$\delta Q = dE - \delta A , \quad (\text{II.1.3})$$

gauname pagrindinę termodinamikos lygybę kvazi statiniuose (pusiausvriuosiuose) procesuose:

$$TdS = dE - \delta A. \quad (\text{II.1.4})$$

Arba

$$dS = \frac{dE - \delta A}{T}. \quad (\text{II.1.5})$$

Elementarusis darbas gali būti išreikštas per apibendrintas termodinamines jėgas:

$$\delta A = \sum_i Y_i dx_i. \quad (\text{II.1.6})$$

Pusiausvirajame procese, kai darbą atlieka tik slėgio jėgos,

$$\delta A = -pdV, \quad (\text{II.1.7})$$

todėl

$$dS = \frac{dE + pdV}{T} \quad (\text{II.1.8})$$

arba

$$dE = TdS - pdV. \quad (\text{II.1.9})$$

Kadangi energija $E = E(S, V)$ yra būsenos funkcija, tai dE yra pilnasis diferencialas. Iš čia kyla Maksvelo sąryšis:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \quad (\text{II.1.10})$$

Kita vertus, įvedus laisvąją energiją $F = E - TS$, jos pokytis

$$dF = -SdT - pdV . \quad (\text{II.1.11})$$

Laisvoji energija $F = F(T, V)$ yra būsenos funkcija, todėl gausime kitą Maksvelo sąryšį:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V . \quad (\text{II.1.12})$$

Kaip minėjome, antrasis termodinamikos dėsnis rodo entropijos didėjimą izoliuotose sistemose vykstant negrįžtamiesiems procesams:

$$dS > 0 \text{ arba } S_2 - S_1 > 0 . \quad (\text{II.1.13})$$

Negrįžtamųjų procesų pavyzdžiai:

- a) šilumos kiekio perdavimas vienos sistemos kitai, kai tų sistemų temperatūros skirtingos,
- b) dujų plėtimasis į tuštumą,
- c) difuzijos procesas.

Kadangi visi savaiminiai procesai vyksta baigtiniu greičiu, tai antrasis termodinamikos dėsnis rodo šių procesų kryptį: visi savaiminiai procesai uždaroje sistemoje vyksta entropijos didėjimo kryptimi.

Termodinamikoje svarbią vietą užima procesai, po kurių termodinaminė sistema grįžta į savo pradinę būseną. Tokie procesai vadinami uždaraisiais procesais arba ciklais.

Šiluminės mašinos naudingumo koeficientas η išreiškiamas darbo A , atlikto per ciklą, ir iš kaitintuvo paimto šilumos kiekio Q_1 santykiu:

$$\eta = \frac{A}{Q_1}. \quad (\text{II.1.14})$$

Vykstant Karno ciklui,

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}, \quad (\text{II.1.15})$$

kur Q_2 – šilumos kiekis, atiduotas aušintuvui. Jei mašina yra grįžtamoji, t. y. joje vykstančius procesus galima apgręžti, tai naudingumo koeficientus galima susieti su kaitintuvo ir aušintuvo temperatūromis:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (\text{II.1.16})$$

kur T_1 – absoliutinė kaitintuvo temperatūra, T_2 – absoliutinė aušintuvo temperatūra.

Pagal Karno teoremą bet kurios šiluminės mašinos

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (\text{II.1.17})$$

Čia lygybės ženklas galioja grįžtamosioms šiluminėms mašinoms, o nelygybės – negrįžtamosioms. Vykstant cikliniam procesui, antrasis termodinamikos dėsnis užrašomas Klauzijaus nelygybe:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad . \quad (\text{II.1.18})$$

Čia šilumos kiekių, padalytų iš temperatūros, suma per ciklą lygi nuliui, kai vyksta grįžtamasis procesas, ir mažesnė už nulį, kai vyksta negrįžtamasis procesas.

II.2. UŽDAVINIŲ SPRENDIMO PAVYZDŽIAI

II.1. Apskaičiuoti kūno entropijos pokytį, kai kūnas plečiasi esant pastoviam slėgiui.

SPRENDIMAS

Entropijos, kaip tūrio ir slėgio funkcijos $S = S(V, P)$, pokytį bendru atveju galima išreikšti taip:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V dp. \quad (\text{II.2.1})$$

Mūsų atveju $p = \text{const}$, todėl

$$(dS)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p dV = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV. \quad (\text{II.2.2})$$

Remdamiesi antruoju termodinamikos dėsniu, turime

$$\delta Q = T dS = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \right]. \quad (\text{II.2.3})$$

Tuomet išvestinę $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ galime išreikšti per izobarinę šiluminę talpą c_p (I.1.19):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}. \quad (\text{II.2.4})$$

Pasinaudoję šiluminio plėtimosi koeficiento α (I.1.25) išraiška

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (\text{II.2.5})$$

gauname

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{1}{\alpha V}. \quad (\text{II.2.6})$$

Todėl

$$(dS)_p = \frac{c_p}{T\alpha V} dV. \quad (\text{II.2.7})$$

Taigi, atsižvelgiant į šiluminio plėtimosi koeficiento α ženklą, entropija kūnui izobariškai plečiantis gali tiek mažėti, tiek didėti.

II.2. Remiantis antruoju termodinamikos dėsniu ir idealiųjų dujų būsenos lygtimi įrodyti, kad idealiųjų dujų entropija yra tūrio ir temperatūros funkcija $S = S(V, T)$ ir lygi

$$S = S_0 + c_v \ln(T / T_0) + \nu R \ln(V / V_0). \quad (\text{II.2.8})$$

SPRENDIMAS

Remdamiesi antruoju termodinamikos dėsniumi, turime

$$\delta Q = TdS = dE + pdV. \quad (\text{II.2.9})$$

Nagrinėkime energiją kaip tūrio ir temperatūros funkciją:
 $E = E(V, T)$. Tuomet

$$\delta Q = TdS = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right]dV. \quad (\text{II.2.10})$$

Iš čia izochorinė šiluminė talpa

$$c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V. \quad (\text{II.2.11})$$

Kadangi idealiųjų dujų energija nepriklauso nuo tūrio, t. y.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (\text{II.2.12})$$

tai

$$TdS = c_V dT + pdV. \quad (\text{II.2.13})$$

Pasinaudoję idealiųjų dujų būsenos lygtimi

$$pV = \nu RT, \quad (\text{II.2.14})$$

gauname

$$dS = c_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}. \quad (\text{II.2.15})$$

Integruodami randame entropiją kaip temperatūros ir tūrio funkciją:

$$S = S_0 + c_v \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \nu R \ln\left(\frac{V}{V_0}\right). \quad (\text{II.2.16})$$

Čia

$$S_0 = S(T_0, V_0). \quad (\text{II.2.17})$$

II.3. Apskaičiuoti idealiųjų dujų, besiplečiančių pagal politropę $pV^n = \text{const}$ nuo V_1 iki V_2 , entropijos pokytį. Išnagrinėti atskirus atvejus vykstant izoterminiam, adiabatiniam ir izobariniam procesams.

SPRENDIMAS

Pirmiausia surasime entropiją kaip tūrio iš slėgio funkciją. Remdamiesi ankstesniu uždaviniu turime

$$S = S_0 + c_v \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \nu R \ln\left(\frac{V}{V_0}\right). \quad (\text{II.2.18})$$

Kadangi dujos yra idealiosios, tai

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)\left(\frac{V}{V_0}\right). \quad (\text{II.2.19})$$

Naudojant Majerio sąryšį $c_p - c_v = \nu R$, idealiųjų dujų entropija gali būti išreikšta per slėgį ir tūrį:

$$S = S_0 + c_p \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + c_v \ln\left(\frac{p}{p_0}\right). \quad (\text{II.2.20})$$

Toliau remsimės tuo, kad procesas yra politropinis ($pV^n = \text{const}$).

Iš čia

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-n}. \quad (\text{II.2.21})$$

Todėl iš entropijos lygties galime eliminuoti slėgį:

$$S = S_0 + (c_p - nc_v) \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \quad (\text{II.2.22})$$

arba

$$S = S_0 + [vR + (1-n)c_v] \ln\left(\frac{V}{V_0}\right). \quad (\text{II.2.23})$$

Taigi entropijos pokytis

$$\Delta S = (c_p - nc_v) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (\text{II.2.24})$$

arba

$$\Delta S = [vR + (1-n)c_v] \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right). \quad (\text{II.2.25})$$

Vykstant izoterminiam procesui, $n = 1$, todėl entropijos pokytis

$$(\Delta S)_T = \nu R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right). \quad (\text{II.2.26})$$

Vykstant adiabatiniam procesui, $n = \gamma = c_p / c_v$, todėl

$$\Delta S = 0. \quad (\text{II.2.27})$$

Vykstant izobariniam procesui, $n = 0$, todėl

$$(\Delta S)_T = c_p \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right). \quad (\text{II.2.28})$$

II.4. Tam tikras kiekis T_1 temperatūros vandens sumaišomas su tokiu pačiu kiekiu T_2 temperatūros vandens. Įrodyti, kad galinės būsenos, kai nusistovi temperatūra, entropija yra didesnė už pradinės sistemos būsenos entropiją. Laikyti, kad vandens šiluminė talpa C nekinta.

SPRENDIMAS

Susivienodinus vandens temperatūrai, sistemos entropijos pokytis

$$\Delta S = \int_{T_1}^T \frac{\delta Q}{T} + \int_{T_2}^T \frac{\delta Q}{T}, \quad (\text{II.2.29})$$

kur $T = \frac{T_1 + T_2}{2}$ yra mišinio temperatūra. Elementarusis šilumos kiekis $\delta Q = CdT$, todėl

$$\Delta S = C \left(\ln \frac{T}{T_1} + \ln \frac{T}{T_2} \right) = C \ln \frac{T^2}{T_1 T_2} = C \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2}. \quad (\text{II.2.30})$$

Dydis, esantis po logaritmo ženklų, yra didesnis už vieneta, nes

$$(T_1 - T_2)^2 > 0. \quad (\text{II.2.31})$$

Todėl entropija iš tiesų padidėja:

$$\Delta S = S_2 - S_1 > 0. \quad (\text{II.2.32})$$

II.5. Remiantis Maksvelo sąryšiu

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (\text{II.2.33})$$

ir tuo, kad entropija yra būsenos funkcija, įrodyti, kad slėgio jėgoms atliekant darbą turime

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p. \quad (\text{II.2.34})$$

SPRENDIMAS

Iš pirmojo ir antrojo termodinamikos dėsnų

$$dS = \frac{dE + pdV}{T} \quad (\text{II.2.35})$$

išplaukia, kad

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (\text{II.2.36})$$

Entropiją, nagrinėdami ją kaip temperatūros ir tūrio funkciją, užrašysime taip:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV. \quad (\text{II.2.37})$$

Palyginę (II.2.29) ir (II.2.37) lygtis gauname

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right]. \quad (\text{II.2.38})$$

Pasinaudoję Maksvelo sąryšiu

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (\text{II.2.39})$$

randame ieškomą sąryšį

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p. \quad (\text{II.2.40})$$

II.6. Yra žinoma, kad 4 °C temperatūros vandens šiluminio plėtimosi koeficientas $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ yra lygus nuliui. Įrodyti, kad šios temperatūros negalima pasiekti adiabatiniu plėtimu.

SPRENDIMAS

Nagrinėsime grįžtamąjį Karno ciklą S, T diagramoje (II.1 pav.). Kaip darbinę medžiagą paimsime vandenį. Tarkime, kad kaitintuvo temperatūra yra $T_1 = 280 \text{ K} = 7^\circ\text{C}$, o aušintuvo temperatūra – $T_2 = 277 \text{ K} = 4^\circ\text{C}$. Remiantis antruoju termodinamikos dėsniu,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0, \text{ arba } \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0. \quad (\text{II.2.41})$$

Izotermiškai besiplečiančių dujų (1 – 2) entropijos pokytis

$$\Delta S_{12} = \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_1}{280} > 0. \quad (\text{II.2.42})$$

Adiabiatiškai besiplečiančių dujų entropijų pokytis $\Delta S_{23} = \Delta S_{41} = 0$.

Pasinaudoję ryšiu

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p, \quad (\text{II.2.43})$$

kai $E = E(T, V)$, gausime

$$\delta Q = c_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV. \quad (\text{II.2.44})$$

Skaičiuodami išvestinę iš tapatybės

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1 \quad (\text{II.2.45})$$

ir panaudoję šiluminio plėtimosi α ir izoterminio spūdimumo β_T koeficientų reikšmes, gauname

$$\delta Q = c_V dT + \frac{T\alpha}{\beta_T} dV. \quad (\text{II.2.46})$$

Kai vyksta izoterminis procesas esant 4°C ir $\alpha = 0$, $\delta Q = 0$, tada ir $\Delta S_{34} = 0$. Vadinasi,

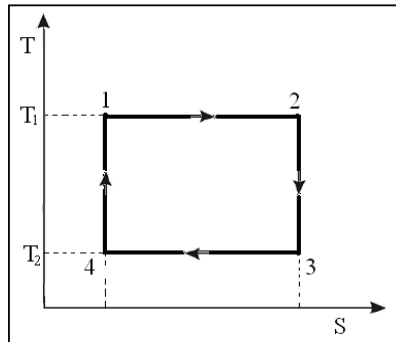
$$\int_3^4 \frac{\delta Q}{T_2} = 0. \quad (\text{II.2.47})$$

Tačiau

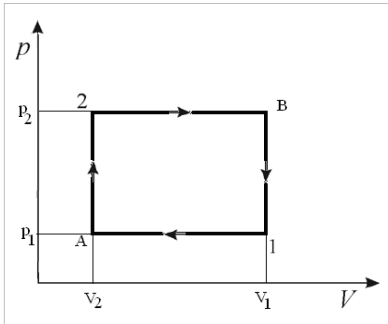
$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T_{14}} = \frac{Q_1}{283\text{K}} \neq 0. \quad (\text{II.2.48})$$

O tai prieštarauja antrajam termodinamikos dėsniiui. Iš to išplaukia, kad vandens temperatūra dujoms adiabatiškai plečiantis negali nukristi iki 4°C .

II.7. Tam tikros masės 1 atm slėgio azotas užima 10 l, o 3 atm slėgio – 4 l. Pereinama iš pirmos būsenos į antrą dviem etapais: pirmiausia vyksta izobarinis procesas, po to – izochorinis. Apskaičiuoti vidinės energijos pokytį, atliktą darbą ir gautą šilumos kiekį.



II.1 pav.



II.2 pav.

Atlikti analoginius skaičiavimus atvirkštiniam procesui: iš pradžių izochoriniam, po to izobariniam. Palyginti abiejų skaičiavimų rezultatus. Azotą laikyti idealiosiomis dujomis.

SPRENDIMAS

Abu perėjimus pavaizduojame pV diagramoje (II.2 pav.). Azotą laikant idealiosiomis dujomis, kai $c_V = \frac{5}{2}\nu R$, vidinės energijos pokytis

$$\Delta E_I = \frac{5}{2}\nu R[(T_A - T_1) + (T_2 - T_A)] \quad (\text{II.2.49})$$

Temperatūrą išreiškiame per tūrį ir slėgį:

$$\Delta E_I = \frac{5}{2}(p_2 V_2 - p_1 V_1). \quad (\text{II.2.50})$$

Įrašę dydžius gauname

$$\Delta E_I = 5,065 \times 10^2 J. \quad (\text{II.2.51})$$

Darbas ir šilumos kiekis nagrinėjamu atveju yra tokie:

$$\begin{aligned} A_I &= p_1(V_2 - V_1) = -607,8 J, \\ Q_I &= \nu c_p(T_A - T_1) + \nu c_V(T_2 - T_A). \end{aligned} \quad (\text{II.2.52})$$

Kadangi $c_p = \frac{7}{2} \nu R$, tai

$$Q_I = \frac{7}{2}(p_1 V_2 - p_1 V_1) + \frac{5}{2}(p_2 V_2 - p_1 V_2) = -101.3 J \quad (\text{II.2.53})$$

Antru atveju pereinama iš pirmos būsenos į antrą per tarpinę būseną B . Vidinės energijos pokytis E_{II} , darbas A_{II} ir gautas šilumos kiekis bus tokie:

$$\Delta E_{II} = \frac{5}{2} \nu R [(T_B - T_1) + (T_2 - T_B)] = \frac{5}{2} (p_2 V_2 - p_1 V_1), \quad (\text{II.2.54})$$

$$\Delta E_{II} = 5,065 \times 10^2 J,$$

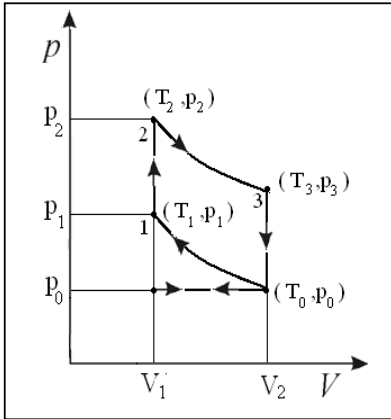
$$A_{II} = p_2 (V_2 - V_1) = -1823,4 J, \quad (\text{II.2.55})$$

$$Q_{II} = \frac{5}{2} (p_2 V_1 - p_1 V_1) + \frac{7}{2} (p_2 V_2 - p_2 V_1) = -14316,9 J$$

Matome, kad

$$\Delta E_I = \Delta E_{II}, Q_I \neq Q_{II}, A_I \neq A_{II}. \quad (\text{II.2.56})$$

II.8. Apskaičiuoti naudingumo koeficientą keturtakčio variklio, kurio darbą sudaro šie procesai: 1) degalų įsiurbimas, kai slėgis $p_0 = \text{const}$, o tūris padidėja nuo V_1 iki V_2 ; 2) adiabatiniis degalų suspaudimas iki tūrio V_1 ir slėgio p_1 ; 3) degalų uždegimas nuo kibirkšties, kai slėgis padidėja iki p_2 , temperatūra – iki T_2 , o tūris nekinta; 4) adiabatiniis degalų išplėtimas (darbinė eiga), kai tūris pa-



II.3 pav.

didėja iki V_2 , o temperatūra nukrinta iki T_3 ; 5) išleidžiamoji vožtuvo atidarymas, kai slėgis nukrinta iki p_0 , o temperatūra – iki T_0 ; 6) sudegusių medžiagų išmetimas į atmosferą (II.3 pav.). Toks ciklas vadinamas Otto ciklu.

SPRENDIMAS

Tarkime, kad Q_1 – darbinio kūno šilumos kiekis, gautas per izochorinį procesą 1→2. Tuomet

$$Q_1 = c_v(T_2 - T_1). \quad (\text{II.2.57})$$

Šilumos kiekis, atiduotas per antrą izochorinį procesą 3→0, apskaičiuojamas panašiai:

$$Q_2 = c_v(T_3 - T_0). \quad (\text{II.2.58})$$

Įrašę Q_1 ir Q_2 reikšmes į naudingumo koeficiento formulę, gauname

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_3 - T_0}{T_2 - T_1}. \quad (\text{II.2.59})$$

Toliau skaičiuoti pasinaudosime adiabatės lygtimi idealiosioms dujoms, išreikšta parametrais T ir V :

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_0 V_2^{\gamma-1}, \text{ arba } T_1 = T_0 \varepsilon^{\gamma-1}, \text{ kur} \quad (\text{II.2.60})$$

$$\varepsilon = \frac{V_2}{V_1} - \text{suspaudimo laipsnis, o } \gamma = \frac{c_p}{c_v}.$$

Analogiškai išreiškiamo T_2 per T_3 :

$$T_2 V_1^{\gamma-1} = T_3 V_2^{\gamma-1}, \text{ iš čia } T_2 = T_3 \varepsilon^{\gamma-1}. \quad (\text{II.2.61})$$

Galiausiai Otto ciklo naudingumo koeficientą išreiškiamo per ε ir γ :

$$\eta = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}}. \quad (\text{II.2.62})$$

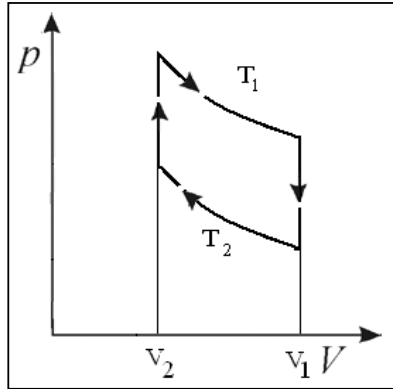
II.9. Apskaičiuoti idealiųjų dujų mašinos, dirbančios Sterlingo ciklu, sudarytu iš dviejų izochorių ir dviejų izotermių, naudingumo koeficientą ir palyginti jį su mašinos, dirbančios Karno ciklu esant toms pačioms temperatūroms T_1 ir T_2 , naudingumo koeficientu.

SPRENDIMAS

Nusibraizome ciklą pV diagramoje (II.4 pav.). Naudingumo koeficientas

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}, \quad (\text{II.2.63})$$

kur



II.4. pav.

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} + c_V (T_1 - T_2), Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_1}{V_2} + c_V (T_1 - T_2). \quad (\text{II.2.64})$$

Tuomet

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + c_V \frac{T_1 - T_2}{R \ln \frac{V_1}{V_2}}}, \eta_{Karno} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (\text{II.2.65})$$

Palyginę abi lygtis matome, kad

$$\eta < \eta_{Karno}. \quad (\text{II.2.66})$$

Nagrinėjamo ciklo naudingumo koeficientas tuo mažiau skirsis nuo Karno ciklo naudingumo koeficiento, kuo dydis

$$c_V \frac{T_1 - T_2}{RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2}} \quad (\text{II.2.67})$$

bus mažesnis už 1. Tai galima pasiekti didinant santykį $\frac{V_1}{V_2}$.

II.10. Išreikšti vienaarūšės sistemos šiluminių talpų santykį, esant pastoviam tūriui ir pastoviam slėgiui, per išvestines $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ ir $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$, kurios apibūdina izoterminį ir adiabatiniį spūdomo koeficientus.

SPRENDIMAS

Šiluminės talpas c_p ir c_v galima išreikšti taip:

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad c_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v. \quad (\text{II.2.68})$$

Tačiau

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_s \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \quad (\text{II.2.69})$$

Todėl

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_s \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s} = \frac{\beta_T}{\beta_S}. \quad (\text{II.2.70})$$

Pasinaudoję šia išraiška ir $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$, galime išreikšti spūdimumo koeficientą β_T :

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \cdot \gamma. \quad (\text{II.2.71})$$

II.3. UŽDAVINIAI SAVARANKIŠKAM DARBUI

II.11. Rasti idealiųjų dujų entropiją kaip slėgio ir temperatūros funkciją.

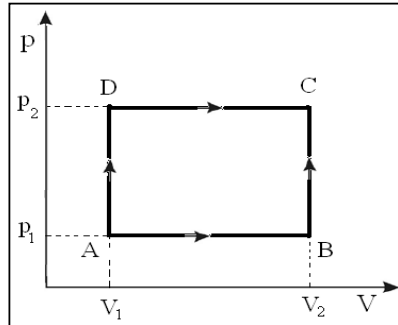
II.12. Išreikšti vieno molio Van der Valso dujų entropiją, kai šiluminė talpa c_v nekinta. Užrašyti tokių dujų adiabatės lygtį.

II.13. Apskaičiuoti 100 g deguonies entropijos pokytį, kai izotermiškai besiplečiančių dujų tūris pakinta nuo V_1 iki $V_2 = 10 V_1$.

II.14. Apskaičiuoti vieno kilomolio vienarūšių idealiųjų dujų entropijos pokytį, kai dujos plečiasi pagal politropės dėsnį $pV^\beta = \text{const}$ nuo $V_1 = 1 \text{ m}^3$ iki $V_2 = 2,718 \text{ m}^3$. Molinė šiluminė talpa $c_v = 3/2 R$.

II.15. Apskaičiuoti idealiųjų dujų entropijos pokytį, kai dujos atlieka sudėtingą grįžtamąjį darbą, kuris susideda iš izochorinio proceso, per kurį slėgis pakinta nuo p_1 iki $p_2 = \frac{p_1}{2}$, ir izobarinio proceso, per kurį tūris pakinta nuo V_1 iki $V_2 = 2V_1$.

II.16. Vieno kilogramo izobariškai besiplečiančio oro temperatūra pakyla nuo $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ iki $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Apskaičiuoti entropijos pokytį, kai savitoji šiluminė talpa, esant pastoviam slėgiui, lygi $0,24\text{ kcal/K kg}$.



II.5 pav.

II.17. Apskaičiuoti vieno kilogramo garais verčiamo ledo entropijos pokytį, kai pradinė ledo temperatūra yra $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, o pradinė garų temperatūra $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ledo ir garų šiluminės talpos nekinta, visi procesai vyksta esant pastoviam atmosferos slėgiui. Ledo savitoji šiluma $-0,5\text{ kcal/K kg}$.

II.18. Nubrėžti Karno ciklą diagramoje (T, S) . Apskaičiuoti grįžtamojo Karno ciklo naudingumo koeficientą šiais parametrais.

II.19. Nubrėžti Karno ciklą įpastoje diagramoje (p, V) ir diagramose (T, V) , (S, V) , (T, p) , (T, p) ir (S, p) .

II.20. Yra du indai, pripildyti po vieną molį idealiųjų dujų, kurių temperatūros T_1 ir T_2 . Sujungus šiuos indus, dujoms duodama galimybė pasiekti pusiausvirą būseną per šilumai laidžias sieneles nepakitus tūriui. Išreikšti entropijos pokytį šiame procese.

II.21. Idealosios dujos, kurių adiabatės rodiklis $\gamma = \frac{4}{3}$, lėtai pereina iš būsenos A (slėgis $p_1 = 1\text{ atm}$, tūris $V_1 = 22,4\text{ l}$, tempera-

tūra – 300 K) į būseną C (slėgis $p_2 = 2$ atm, temperatūra – 900 K) arba ABC būdu, arba ADC (II.5 pav.). Įrodyti, kad entropijos pokytis abiem atvejais vienodas. Apskaičiuoti šį pokytį.

II.22. Viena 100°C temperatūros vandens grammolekulė virsta garais esant 1 atm slėgiui, o garai esant pastoviam slėgiui įkaista iki 650°C temperatūros. Apskaičiuoti entropijos pokytį.

II.23. Slėgis inde su heliu yra $2,026 \times 10^7$ N/m². Kadangi indas buvo blogai uždarytas, 20 °C temperatūros dujos lėtai izotermiškai iš jo išeina. Kaip pasikeitė išėjusių iš indo 1 kg dujų entropija?

II.24. Turime du vamzdelių sujungtus balionus, kurių abiejų tūriai $V_0 = 1$ l. Viename balione yra vandenilis, kurio temperatūra $t_1 = 20$ °C, o slėgis – 1 atm, kitame – helio dujos, kurių temperatūra yra 100°C, o slėgis – 3 atm. Apskaičiuoti entropijos pokytį po to, kai buvo atidarytas kranelis ir tarp dujų nusistovėjo pusiausvira būsenai. Balionų sienelės ir vamzdelis yra izoliuoti nuo aplinkos poveikio.

II.25. 100 g geležies gabalas, įkaitintas iki $t_1 = 300$ °C, įmerkiamas į $t_0 = 27$ °C vandenį. Geležies savitoji šiluminė talpa $c_p = 0,11$ cal/K·g. Apskaičiuoti suminį entropijos pokytį, tariant, kad vandens pakankamai daug ir nagrinėjamų medžiagų tūrio pokyčiai, esant atmosferos slėgiui, praktiškai lygūs nuliui.

II.26. Pasirinkę kuriuos nors du dydžius iš V , p ir T kaip nepriklausomus vienaarūšės izotopinės sistemos būsenos kintamuosius, išreikškite dalines vidinės energijos išvestines

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T, \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_p, \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_V \quad (\text{II.3.1})$$

per šilumines talpas ir nurodytų kintamųjų išvestines.

II.27. Įrodyti, kad vienaarūšės izotopinės sistemos dalinėms entropijos išvestinėms galioja šios tapatybės:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p, \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{c_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V. \quad (\text{II.3.2})$$

II.28. Įrodyti, kad medžiagų, kurių terminė būsenos pusiausvyrą yra tokia, kad slėgis yra tiesinė temperatūros funkcija, šiluminė talpa c_V nepriklauso nuo tūrio.

II.29. Išreikškite molinių šiluminių talpų skirtumą $c_p - c_V$ Van der Valso dujoms.

II.30. Išreikškite molinių šiluminių talpų skirtumą $c_p - c_V$ dujoms, apibūdinamoms Bertlo dėsnio $\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT$.

II.31. Apskaičiuoti idealiųjų dujų darbą ir gautą šilumos kiekį per ciklą, sudarytą iš dviejų izochorinių ir dviejų izobarinių procesų. Sistema pereina tokias būsenas: 1) p_1, V_1 ; 2) p_1, V_2 ; 3) p_2, V_2 ; 4) p_2, V_1 ; 5) p_1, V_1 .

II.32. Apskaičiuoti darbą, kurį atlieka 1 kilomolis idealiųjų dujų, ir gautą šilumos kiekį per ciklą, sudarytą iš dviejų izochori-

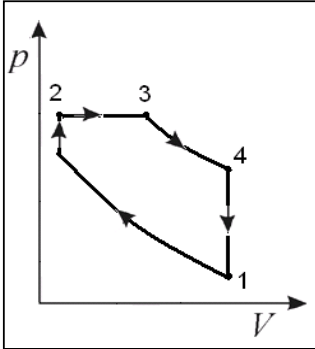
$t_1 = 37\text{ }^\circ\text{C}$, $p_1 = 1,013 \times 10^5\text{ N/m}^2$, $V_1 = 1\text{ m}^3$, $\varepsilon = 12$, $\rho = 2$. Darbine medžiaga galima imti orą, kurio $c_V = \text{const}$.

II.36. Tam tikros masės 1 atm slėgio deguonis užima 10 l, o 3 atm slėgio – 2 l. Pereinama iš pirmos būsenos į antrą dviem etapais: pirmiausia vyksta adiabatinis procesas, po to – izochorinis. Apskaičiuoti vidinės energijos pokytį, atliktą darbą ir gautą šilumos kiekį. Atlikti analogiškus skaičiavimus grįžtamajam procesui: iš pradžių izochoriniam, po to adiabatiniam. Palyginti abiejų skaičiavimų rezultatus.

II.37. Ideali šiluminė mašina dirba Karno ciklu. Apskaičiuoti mašinos naudingumo koeficientą, kai per vieną ciklą yra atliekamas 4900 J darbas ir aušintuvui atiduodama 5,4 kcal šiluma.

II.38. Apskaičiuoti naudingumo koeficientą keturtakčio dyzelinio variklio, kurio darbą sudaro šie procesai: 1) įsiurbimas į cilindrą oro; 2) adiabatinis suspaudimas iki p_2 slėgio ir suspaudimo pabaigoje įpurškimas degalų; 3) degalų degimas plečiantis, esant pastoviam slėgiui; 4) degalų adiabatinis plėtimas; 5) izochorinis šilumos atidavimas iš cilindro (II.6 pav.). Apskaičiuoti šio ciklo naudingumo koeficientą, kai suspaudimo koeficientas $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}$, o pradinio plėtimosi laipsnis $\rho = \frac{V_3}{V_2}$.

II.39. Išreikšti naudingumo koeficientą Lenuaro ciklui (II.7 pav.), kuris sudarytas iš izochorinio, adiabatinio ir izobarinio procesų. Ciklo parametras yra slėgio didinimo laipsnis $\delta = \frac{p_2}{p_1}$.



II.8 pav.

II.40. Išreikšti naudingumo koeficientą Trinklerio ciklui (II.8 pav.), kuris būdingas mišraus šilumos padavimo vidaus degimo varikliams. Naudingumo koeficientą išreikšti per šiuos ciklo parametrus: slėgio didinimo laipsnį

$$\delta = \frac{p_2}{p_1}, \text{ suspaudimo koeficientą}$$

$$\varepsilon = \frac{V_2}{V_1} \text{ ir pradinio plėtimosi laips-$$

$$\text{nį } \rho = \frac{V_3}{V_2}.$$

III SKYRIUS

III.1. TERMODINAMINIAI POTENCIALAI

Kai sistema mechaniškai ir adiabatiškai izoliuota ($V = \text{const}$, $S = \text{const}$), sistemos energija nekinta, t. y. $dE = 0$. Tokios sistemos savybes paranku aprašyti energija kaip entropijos ir tūrio funkcija. Energija $E = E(S, V)$ ir yra termodinaminis potencialas. Jis vadinamas adiabatiniu ir izochoriniu potencialu. Jo pilnąjį diferencialą išreiškia pagrindinė termodinamikos lygtis

$$dE = T dS - p dV. \quad (\text{III.1.1})$$

Kai vykstant pusiausviram procesui nekinta T ir V , gauname

$$D(E - TS) = 0. \quad (\text{III.1.2})$$

Iš čia išplaukia, kad vykstant minėtam procesui nekinta funkcija

$$F = E - TS. \quad (\text{III.1.3})$$

Ši funkcija vadinama laisvąja energija. Jos pilnasis diferencialas

$$dF = -S dT - p dV. \quad (\text{III.1.4})$$

Pirmosios šios funkcijos išvestinės apibūdina temperatūrinę būsenos lygtį

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (\text{III.1.5})$$

ir sistemos entropiją

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \quad (\text{III.1.6})$$

Antrosios išvestinės apibūdina kalorinę šiluminę talpą esant pastoviam tūriui

$$c_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V, \quad (\text{III.1.7})$$

izoterminį spūdumo koeficientą

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T} \quad (\text{III.1.8})$$

ir Maksvelo sąryšį

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (\text{III.1.9})$$

Žinant laisvąją energiją $F = E - TS$, galima išreikšti ir kalorinę sistemos būsenos lygtį:

$$E(T, V) = F(T, V) - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V. \quad (\text{III.1.10})$$

Kai vykstant pusiausviram procesui nekinta T ir p , gauname

$$d(U + pV - TS) = 0. \quad (\text{III.1.11})$$

Matome, kad dabar nekinta funkcija

$$\Phi = U + pV - TS, \quad (\text{III.1.12})$$

kuri vadinama termodinaminiu potencialu arba Gibso energija. Φ pilnojo diferencialo išraiška

$$d\Phi = -SdT + Vdp. \quad (\text{III.1.13})$$

Iš jos matyti, kad Gibso energija, kaip T ir p funkcija, yra termodinaminis potencialas. Tai izoterminis ir izobarinis potencialas. Juo apibūdinami procesai, kuriems vykstant nekinta temperatūra ir slėgis. Termodinaminiai potencialai tarpusavyje susiję, todėl vienus galima išreikšti kitais.

III.2. UŽDAVINIŲ SPRENDIMO PAVYZDŽIAI

III.1. Išreikšti vieno kilomolio Van der Valso dujų laisvąją energiją. Įrodyti, kad laisvosios energijos sumažėjimas vykstant

izoterminiam procesui lygus dujų izoterminio plėtimosi darbui. Tarkime, kad šiluminė talpa nepriklauso nuo temperatūros.

SPRENDIMAS

Laisvoji energija

$$F = E - TS. \quad (\text{III.2.1})$$

Vieno kilomolio Van der Valso dujų vidinė energija ir entropija yra tokios:

$$E = C_V T - \frac{a}{V} + E_0, \quad S = C_V \ln T + R \ln(V - b) + S_0. \quad (\text{III.2.2})$$

Tuomet laisvoji energija užrašoma taip:

$$F = (C_V - S_0)T - C_V T \ln T - RT \ln(V - b) - \frac{a}{V} + E_0. \quad (\text{III.2.3})$$

Jos sumažėjimas vykstant izoterminiams procesams

$$-\Delta F = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} - a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right). \quad (\text{III.2.4})$$

Darbas dujoms izotermiškai plečiantis

$$A_T = \int_{V_1}^{V_2} p dV = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} - a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right), \quad (\text{III.2.5})$$

tai yra

$$-\Delta F = A_r. \quad (\text{III.2.6})$$

III.2. Nustatyti, kokiais kintamaisiais išreikšta vienaarūšės izotropinės sistemos vidinė energija yra termodinaminis potencialas.

SPRENDIMAS

Iš pagrindinės termodinamikos lygybės

$$dE = TdS - pdV \quad (\text{III.2.7})$$

aišku, kad vidinė energija E , išreikšta parametrais S ir V , ir yra termodinaminis potencialas. Žinant funkciją $E = E(S, V)$, lengva išvesti sistemos temperatūrinę lygybę

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \quad (\text{III.2.8})$$

ir adiabatės lygtį

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S. \quad (\text{III.2.9})$$

Antrosios funkcijos $E(S, V)$ išvestinės leidžia užrašyti šias lygybes:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V, \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S. \quad (\text{III.2.10})$$

Iš čia matome, kad šiluminė talpa C_V ir adiabatinis spūdomo koeficientas β_S yra lygūs:

$$C_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V}, \quad \beta_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{1}{V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S}. \quad (\text{III.2.11})$$

Remdamiesi antrųjų mišriųjų išvestinių lygybe (Maksvelo sąryšiais), gauname lygybę

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (\text{III.2.12})$$

III.3. Įrodyti, kad lygybė

$$c_p - c_V = \frac{T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T} \quad (\text{III.2.13})$$

tinka visoms vienaarūšėms izotropinėms sistemoms.

ĮRODYMAS

Vienarūšei izotropinei sistemai galioja lygybė

$$c_p - c_V = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (\text{III.2.14})$$

Pasinaudoję išraiška $E = F + TS$, randame

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -p - T\frac{\partial^2 F}{\partial V\partial T}. \quad (\text{III.2.15})$$

Pasinaudojame tapatybe

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1 \quad (\text{III.2.16})$$

ir gauname

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{\frac{\partial^2 F}{\partial T\partial V}}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T}. \quad (\text{III.2.17})$$

Iš to išplaukia, kad

$$c_p - c_v = \frac{T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T\partial V}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T}. \quad (\text{III.2.18})$$

III.4. Naudojantis funkcijos charakteristikos parametrais S ir V , išreikšti temperatūros pokytį, kai sistema adiatiškai plečiasi ir spaudžiama.

SPRENDIMAS

Temperatūros pokyčiai, sistemai adiatiškai plečiantis ar ją spaudžiant, charakterizuojami dydžiu $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$. Parametrai S ir V yra vidinės energijos kintamieji:

$$E = E(S, V), \quad (\text{III.2.19})$$

ir

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S. \quad (\text{III.2.20})$$

Tada

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = -T \left(\frac{\partial p}{\partial Q} \right)_V = - \frac{T}{c_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (\text{III.2.21})$$

Pasinaudoję tapatybe

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1, \quad (\text{III.2.22})$$

gauname

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{T}{c_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (\text{III.2.23})$$

Kadangi $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0$, tai dydžio $\left(\frac{\partial}{\partial} \right)$ ženklas priešingas tūrinio plėtimosi koeficientui $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$.

Idealiųjų dujų

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V}. \quad (\text{III.2.24})$$

Todėl

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{P}{c_V}. \quad (\text{III.2.25})$$

III.3. UŽDAVINIAI SAVARANKIŠKAM DARBUI

III.5. Užrašyti entropijos išraišką parametrais T ir V .

III.6. Užrašyti entropijos išraišką parametrais T ir p .

III.7. Rasti idealiųjų dujų energiją kaip temperatūros ir tūrio išraišką $E = E(T, V)$. Naudotis anksčiau nustatyta idealiųjų dujų entropijos priklausomybe nuo temperatūros ir tūrio:

$$S = S_0 + c_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \nu R \ln\left(\frac{V}{V_0}\right). \quad (\text{III.3.1})$$

Atsižvelgti į tai, kad idealiųjų dujų energija nepriklauso nuo tūrio ir tiesiškai priklauso nuo temperatūros.

III.8. Rasti idealiųjų dujų entalpiją ($W = E + P V$) kaip temperatūros ir slėgio išraišką $W = W(T, P)$.

III.9. Rasti Van der Valso dujų entropiją kaip temperatūros ir tūrio išraišką, kai $c_V = \text{const}$.

III.10. Užrašyti adiabatinio proceso lygtį, taikomą tik grįžtamiesiems procesams, per parametrus T ir V .

III.11. Idealiosios dujos laisvai (į tuštumą) adiabatiškai išsiplečia iki dvigubai didesnio tūrio. Rasti entropijos pokytį.

III.12. Sistemos būseną aprašoma lygtimi $p = p_0(1 + \alpha T - \beta V)$, kur α, β, p_0 – tam tikros konstantos. Apskaičiuoti tokios sistemos skirtumą $c_p - c_v$, užrašyti vidinės energijos išraišką vykstant izoterminiam procesui.

III.13. Įrodyti, kad jeigu sistemos slėgis, kai $V = \text{const}$, yra tiesinė temperatūros funkcija, tai šiluminė talpa c_v nepriklauso nuo V .

III.14. Jei sistemos tūris, kai $p = \text{const}$, yra tiesinė temperatūros funkcija, tai c_p nepriklauso nuo p . Tai įrodyti.

III.15. Apskaičiuoti $\alpha, \beta_T, \gamma_0$ koeficientus, žinant sistemos termodinaminius parametrus.

III.16. Rasti idealiųjų dujų termodinaminių potencialų išraiškas. Pastaba: remiantis būsenų lygtimis ir entropijos išraiška, galima rasti termodinaminių potencialų išraiškas, pasinaudojant jų apibrėžimais.

III.17. Užrašyti vieno kilomolio idealiųjų dujų laisvosios energijos F , termodinaminio potencialo Φ ir entalpijos išraiškas, kai $c_v = \text{const}$.

III.18. Užrašyti vieno kilomolio Van der Valso dujų termodinaminio potencialo Φ ir entalpijos išraiškas kintamaisiais T ir V , kai c_V nepriklauso nuo temperatūros.

III.19. Išreikšti idealiųjų dujų laisvąją energiją F ir termodinaminį potencialą Φ , kai $c_V = a + bT$, kur a ir b – konstantos.

III.20. Nustatyti entalpijos ir entropijos charakteringus parametrus vienaarūšei izotropinei sistemai.

III.21. Įrodyti, kad idealiųjų dujų šiluminė talpa c_p nepriklauso nuo slėgio, o šiluminė talpa c_V nepriklauso nuo tūrio.

IV SKYRIUS

IV.1. NERNSTO TEOREMA

Pirmojo ir antrojo termodinamikos dėsnų papildymu yra laikoma šiluminė Nernsto teorema:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial T} (F_2 - F_1) = 0 \quad (\text{IV.1.1})$$

arba

$$\lim_{T \rightarrow 0} (S_2 - S_1) = 0 . \quad (\text{IV.1.2})$$

Čia F_1 ir S_1 – pirmos būsenos laisvoji energija ir entropija, iš tos būsenos sistema izotermiškai pereina į antrą būseną, charakterizuojamą dydžiais F_2 ir S_2 .

Antroji lygtis reiškia, kad esant artimai absoliutiniam nuliui temperatūrai entropija mažai priklauso nuo sistemos būseną charakterizuojančių parametru, t. y.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0 . \quad (\text{IV.1.3})$$

Plankas entropijai užrašė papildomą sąlygą:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 . \quad (\text{IV.1.4})$$

Tai reiškia, kad esant absoliutinio nulio temperatūrai pusiausviros sistemos entropija lygi nuliui. Taip apibrėžta entropija vadinama absoliutine.

Tokia bendra forma šiluminė Nernsto teorema vadinama trečiuoju termodinamikos dėsniu, kuris leidžia apskaičiuoti absoliutinę entropijos vertę:

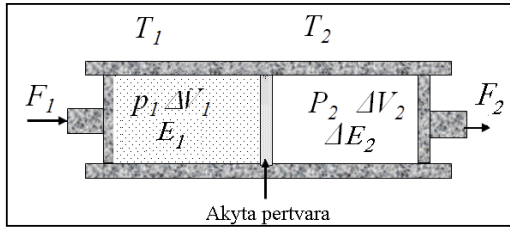
$$S = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT \quad . \quad (IV.1.5)$$

Apatinė integralo riba atitinka būseną, kai temperatūra lygi 0 K, o viršutinė – nagrinėjamą temperatūros T būseną.

0 K temperatūros negalima pasiekti baigtiniu veiksmų skaičiumi. Labai žemoms temperatūroms gauti naudojami įvairūs būdai. Vienas jų – magnetinis šaldymas, kai sulig kiekvienu adiabatinio permagnetinimo žingsniu temperatūra mažėja, bet entropijos vertės, sistemai artėjant prie 0 K, be magnetinio lauko ir su juo artėja prie bendros ribos, žingsnių didumas vis mažėja. Permagnetinus daugybę kartų galima priartėti prie 0 K, bet tai pasiekti baigtiniu veiksmų skaičiumi neįmanoma.

Kitas būdas gauti žemas temperatūras remiasi Džaulio ir Tomsono droseliavimo efektu (IV.1 pav.). Droseliavimas – slėgio kritimo procesas, kai dujos ar garai prateka per susiaurėjimus neatlikdami išorinio darbo.

Kai $p_1 > p_2$, dujos skverbiasi per akytą pertvarą. Norint slėgius išlaikyti pastovius, reikia stūmoklį F_1 įstumti mažinant tūrį V_1 ir atlikti darbą dujoms, o stūmoklį F_2 ištraukti iš cilindro – tada dujos atliks darbą (besiplėsdamos). Jeigu dujos idealiosios, tai šie darbai bus lygūs: $p_1 |\Delta V_1| = p_2 |\Delta V_2|$ ($T = \text{const}$). Kai dujos realiosios, jų



IV.1 pav.

vidinę energiją sudaro ne tik kinetinė energija, bet ir molekulių sąveikos energija. Kai realiosios dujos plečiasi negaudamos šilumos, jų temperatūra keičiasi. Jei dujų tankis ir temperatūra pakankamai dideli, tai vidutinis tarpmolekulinis atstumas būna mažesnis už r_0 . Tokiomis sąlygomis nedaug padidėjus tūriui ir kartu nedaug sumažėjus slėgiui dujų temperatūra turi kilti. Jei dujų tankis ir temperatūra yra tokie, kad vidutinis tarpmolekulinis atstumas didesnis už r_0 , tai nedaug padidėjus tūriui ir kartu nedaug sumažėjus slėgiui dujų temperatūra turi kristi. Toks realiųjų dujų temperatūros pokytis adiabiatiškai labai mažai pakitus tūriui ir slėgiui vadinamas Džaulio ir Tomsono efektu.

Adiabiatiškai droseliuojant dujas ar garus, entalpija prieš ir po susiaurėjimo yra pastovi. Jei droseliuotume idealiąsias dujas, jų temperatūra nekistų. O droseliuojamų realiųjų dujų temperatūra gali mažėti, didėti arba nekisti. Realiųjų dujų temperatūra, kai dėl droseliacijos ji nekinta, yra vadinama dujų inversijos temperatūra T_i . Kiekvienos medžiagos T_i yra savita.

IV.2. UŽDAVINIŲ SPRENDIMO PAVYZDŽIAI

IV.1. Vienas iš būdų gauti žemas temperatūras paremtas Džaulio ir Tomsono droseliavimo efektu. Įrodyti, kaip keičiasi per izoentalpinį procesą temperatūra keičiantis slėgiui, jei slėgis vienoje pusėje ir kitoje pusėje skiriasi be galo mažu dydžiu.

SPRENDIMAS

Entalpija $W = E + pV$ kaip būsenos funkcija vienareikšmiškai nusakoma parametrais T ir p :

$$W = W(p, T). \quad (\text{IV.2.1})$$

Tačiau

$$dW = \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial W}{\partial p} \right)_T dp = 0, \quad (\text{IV.2.2})$$

kadangi procesas izoentalpinis.

Iš čia

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_W = - \frac{\left(\frac{\partial W}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_p}. \quad (\text{IV.2.3})$$

Kita vertus, entropija S ir slėgis p yra entalpijos charakteringi parametrai.

$$dW = TdS + Vdp, \quad (\text{IV.2.4})$$

todėl

$$\left(\frac{\partial W}{\partial p}\right)_T = V + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (\text{IV.2.5})$$

ir

$$\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_p = c_p. \quad (\text{IV.2.6})$$

Vadinasi,

$$\lambda = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_W = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{c_p}. \quad (\text{IV.2.7})$$

IV.2. Užrašyti Van der Valso dujų diferencialinę Džaulio ir Tomsono efekto išraišką, apsiribojant pirmaisiais Van der Valso konstantų laipsniais. Rasti inversijos temperatūrą ir nustatyti temperatūras, kurioms esant dujos per Džaulio ir Tomsono procesą vės.

SPRENDIMAS

Pirmiausia užrašome sąryšį (IV.2.7), gautą anksčiau spęstame uždavinyje:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_W = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{c_p}. \quad (\text{IV.2.8})$$

Naudodamiesi Van der Valso lygtimi

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (\text{IV.2.9})$$

randame $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V - b}{T \left[1 - \frac{2a(V - b)^2}{RTV^3}\right]} \approx \frac{V}{T} \left(1 - \frac{b}{V} + \frac{2a}{RTV}\right). \quad (\text{IV.2.10})$$

Tuomet

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_w = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p}. \quad (\text{IV.2.11})$$

Kai $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_w = 0$, $T = \frac{2a}{Rb}$.

O tai yra inversijos temperatūra:

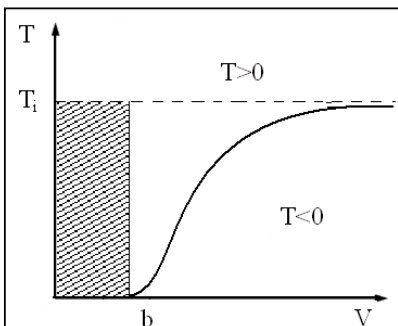
$$T_i = \frac{2a}{Rb}. \quad (\text{IV.2.12})$$

Jei T yra žema ir $T < T_i$, tai

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_w > 0, \quad (\text{IV.2.13})$$

ir dujos besiplėsdamos šąla.

Jei T yra aukšta ir $T > T_i$, tai



IV.2 pav.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_w < 0, \quad (\text{IV.2.14})$$

ir dujos per Džaulio ir Tomsono procesą besiplėsdamos šyla.

IV.3. Labai žemoms temperatūroms gauti labo-

ratorijos sąlygomis naudojamas magnetinis šaldymas – paramagnetinių kūnų adiabatinis permagnetinimo metodas, kai temperatūra mažėja sulig kiekvienu adiabatiniu permagnetinimo žingsniu. Išreikšti tokio proceso temperatūros pokytį.

SPRENDIMAS

Magnetiko, esančio magnetiniame lauke H , entalpijos W diferencialas

$$dW = TdS + Vdp - \mu_0 M dH, \quad (\text{IV.2.15})$$

kur μ_0 – magnetinė vakuumo skvarba.

Iš čia

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{p,S} = -\frac{\mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H}}. \quad (\text{IV.2.16})$$

Panaudoję išvestinės reikšmę

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H} = \frac{c_{p,H}}{T}, \quad (\text{IV.2.17})$$

gauname

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{p,S} = -\mu_0 T \frac{\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H}}{c_{p,H}}. \quad (\text{IV.2.18})$$

Paramagnetikų $M = \chi H$, kur χ – magnetinis jautris, kuris, remiantis Kiuri dėsnio, yra atvirkščiai proporcingas temperatūrai. Iš to išplaukia, kad magnetokalorinio efekto vertė

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{p,S} = \frac{\text{const} \cdot H}{T c_{p,H}} > 0. \quad (\text{IV.2.19})$$

Iš čia matome, kad išmagnetinamo ($dH < 0$) paramagnetiko temperatūra mažėja ($dT < 0$).

Esant žemoms temperatūroms galioja Debajaus dėsnis

$$c_{p,H} = \alpha T^3, \quad (\text{IV.2.20})$$

todėl

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{p,S} \approx \frac{1}{T^4}. \quad (\text{IV.2.21})$$

IV.4. Išreikšti maksimalų darbą, kuris gaunamas sujungus du indus su idealiosiomis dujomis, kurių temperatūra T_0 ir molekulių skaičius n yra vienodi, tačiau skiriasi tūriai, t. y. V_1 ir V_2 .

SPRENDIMAS

Adiabatiškai izoliuota sistema atlieka maksimalų darbą, kai procesas yra grįžtamasis, t. y. kai nekinta entropija. Tuomet darbas yra lygus dujų vidinės energijos prieš ir po proceso skirtumui.

Prieš sujungiant indus entropija buvo lygi abiejų dujų entropijų sumai:

$$S_1 = 2nC_V \ln T_0 + nR \ln V_1 V_2 - 2nR \ln n + 2nS_0, \quad (\text{IV.2.22})$$

kur n – molekulių skaičius.

Sujungę indus turime $2n$ molekulių idealiąsias dujas, kurių tūris $V_1 + V_2$, o temperatūra T . Jų entropija

$$S_2 = 2nC_V \ln T + 2nR \ln(V_1 + V_2) - 2nR \ln 2n + 2nS_0. \quad (\text{IV.2.23})$$

Remdamiesi sąlyga, kad entropija nekinta, galime išreikšti temperatūrą T :

$$T = T_0 \left[\frac{4V_1 V_2}{(V_1 + V_2)^2} \right]^{\frac{\gamma-1}{2}}. \quad (\text{IV.2.24})$$

Dujų vidinė energija prieš sujungiant indus

$$E_1 = 2nC_V T_0, \quad (\text{IV.2.25})$$

o sujungus

$$E_2 = 2nC_V T. \quad (\text{IV.2.26})$$

Todėl darbas

$$A = -(E_2 - E_1) = 2nC_V T_0 \left[1 - \left(\frac{2\sqrt{V_1 V_2}}{V_1 + V_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (\text{IV.2.27})$$

IV.3. UŽDAVINIAI SAVARANKIŠKAM DARBUI

IV.5. Remiantis Nernsto teorema įrodyti, kad kai $T \rightarrow 0$ K, savitosios šilumos c_p ir c_v artėja prie nulio.

IV.6. Kaip sistemos p ir V priklauso nuo temperatūros, kai $T \rightarrow 0$ K?

IV.7. Įrodyti, kad Van der Valso lygtis esant žemoms temperatūroms nėra tiksli.

IV.8. Įrodyti, kad Džaulio ir Tomsono procesas yra negrįžtamasis.

IV.9. Įrodyti, kad dujos, kurioms galioja Van der Valso lygtis, kai $a = 0$, per Džaulio ir Tomsono procesą kaista. Paaiškinti temperatūros kitimą ir išreikšti temperatūros pokytį dujoms plečiantis.

IV.10. Įrodyti, kad dujos, kurioms galioja Van der Valso lygtis, kai $b = 0$, besiplėsdamos per Džaulio ir Tomsono procesą vėsta. Paaiškinti šį reiškinį ir išreikšti temperatūros pokytį dujoms plečiantis.

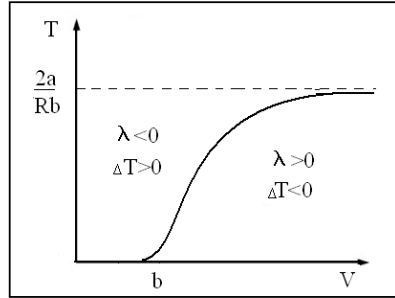
IV.11. Dujos aprašomos Van der Valso lygtimi. Rasti Džaulio ir Tomsono efekto inversijos temperatūros ir krizinės T_K temperatūros santykį. Kokia helio dujų inversijos temperatūra, jei jų $T_K = 5,3 \text{ °K}$?

IV.12. Van der Valso dujos plečiasi vykstant Džaulio ir Tomsono procesui. Jei procesą pavaizduotume T, V diagramoje (IV.3 pav.), tai T, V diagramos plokštumą tektų padalyti į dvi sritis: vienos srities taškai atitinka $\lambda > 0$ ir $\Delta T < 0$ (dujos vėsta), o antros – $\lambda < 0$ ir $\Delta T > 0$ (dujos kaista). Rasti šios kreivės lygtį.

IV.13. Išreikšti maksimalų darbą, kuris gaunamas sujungus du indus su vienodomis idealiosiomis dujomis, kurių slėgis p_0 ir molių skaičius n yra vienodi, tačiau skiriasi temperatūros, t. y. T_1 ir T_2 .

IV.14. Nustatyti maksimalų darbą, kurį galėtume gauti suvienodinę dviejų skirtingų temperatūrų T_1 ir T_2 kietųjų kūnų temperatūras.

IV.15. Nustatyti maksimalų darbą, kurį galėtume gauti kietajam kūnui vėsintant nuo temperatūros T iki aplinkos temperatūros T_0 (esant pastoviam tūriui).



IV.3 pav.

IV.16. Nustatyti maksimalų darbą, kurį galėtume gauti kietajam kūnui vėsintant nuo temperatūros T iki aplinkos temperatūros T_0 ir kartu plečiantis, kai slėgis kinta nuo p iki aplinkos slėgio p_0 .

V SKYRIUS

V.1. PUSIAUSVYROS IR FAZINIŲ VIRSMŲ TERMODINAMIKA

Šiame skyrelyje nagrinėsime procesus, kai, be mechaninio ir šiluminio kontaktų, sistemą ir aplinką sieja dar ir medžiaginis kontaktas. Tada vyksta medžiagos mainai, ir sistemos medžiagos kiekis nėra pastovus (garavimas, absorbcija, cheminės reakcijos). Tokios sistemos pusiausvyrai apibūdinti, be kitų būsenos parametrų, būtina nurodyti visų komponentių (chemiškai vienalytės medžiagos) kiekius. Įvedamas naujas dydis – cheminis potencialas μ . Kai sistemą sudaro vienos rūšies molekulės ar atomai, kurių kiekis gali kisti, antrame termodinamikos dėsnyje atsiranda cheminis potencialas:

$$dE = T dS - p dV + \mu dn. \quad (\text{V.1.1})$$

Cheminis potencialas yra medžiagos mainus apibūdinantis būsenos parametras, išreiškiamas energijos išvestine pagal medžiagos kiekį: $\mu = \partial E / \partial n$. Cheminis potencialas gali būti išreiškiamas ir kitų termodinaminėjų potencialų išvestinėmis pagal medžiagos kiekį.

Jei sistema yra nevienalytė, ji sudaryta iš įvairių fazių. Faze vadinama vienalytė sistemos dalis, kuri savo fizikinėmis savybėmis skiriasi nuo kitų dalių ir gali, besiliesdama su jomis, kartu su-

daryti pusiausvyros sistemos būseną. Besiliečiančių fazių sistemos pusiausvyros sąlygas išreiškia fazių temperatūrų, slėgių ir cheminių potencialų lygybės. Dviejų fazių pusiausvyros sąlygas galime užrašyti taip:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T). \quad (\text{V.1.2})$$

Kai turime sistemą, sudarytą iš α komponentių, didžiausias pusiausvyroje esančios sistemos fazių skaičius

$$r_{max} = \alpha + 2. \quad (\text{V.1.3})$$

Bendros pusiausvyros sąlygos pateiktos lentelėje.

Parametrai	Charakteringosios funkcijos	Pusiausvyros sąlygos	Analitinis pusiausvyros užrašymas
E, V	S	$S = S_{max}$	$\delta S = 0, \delta^2 S < 0$
p, T	Φ	$\Phi = \Phi_{max}$	$\delta \Phi = 0,$ $\delta^2 \Phi > 0$
V, T	F	$F = F_{max}$	$\delta F = 0, \delta^2 F > 0$
p, S	W	$W = W_{max}$	$\delta W = 0,$ $\delta^2 W > 0$
V, S	E	$E = E_{max}$	$\delta E = 0, \delta^2 E > 0$

Fazių pusiausvyros kreivės lygtį galima parašyti diferencialine forma (Klapeirono ir Klauzijaus lygtimi):

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_2 - V_1)}{q}, \quad (\text{V.1.4})$$

kur q – fazinio virsmo šiluma, V_1, V_2 – pirmos ir antros fazės moliniai tūriai.

Tarp dviejų fazių gali vykti procesai, kai, kintant sistemos būsenai, medžiaga pereina iš vienos fazės į kitą. Tuomet sakome, kad vyksta fazinis virsmas.

Klapeirono ir Klauzijaus lygtis tinka visiems pirmosios rūšies faziniams virsmams, t. y. virsmams, per kuriuos molinė entropija ir molio tūris pakinta šuoliu (sugeriamo arba išskiriama fazinio virsmo šiluma q , medžiagai garuojant ar lydantis).

Per antrosios rūšies fazinius virsmus šuoliškai kinta medžiagos molinė šiluma c_p ir termodinaminiai izoterminio spūdomo ir izobarinio šiluminio plėtimosi koeficientai (arba bent vienas iš šių dydžių), tačiau molinė entropija ir molio tūris lieka nepakitę.

V.2. UŽDAVINIŲ SPRENDIMO PAVYZDŽIAI

V.1. Įrodyti, kad makroskopinio vienaarūšio kūno, esančio aplinkoje, kurios temperatūra pastovi ir lygi T_0 , o slėgis p_0 , pusiausvyros sąlyga yra termodinaminio potencialo Φ minimumas.

SPRENDIMAS

Kūnas su aplinka sudaro izoliuotą sistemą (termostatą), kurios pusiausvyros sąlyga yra nelygybė

$$\Delta S + \Delta S_0 < 0, \quad (\text{V.2.1})$$

kur S – kūno entropija, S_0 – aplinkos entropija. Aplinkos atliktas darbas kūnui yra $p_0\Delta V_0$, o atiduotas jam šilumos kiekis yra $T_0\Delta S_0$. Šį šilumos kiekį gavo kūnas, todėl jo vidinė energija ΔE pakito dydžiu

$$\Delta E = -T_0\Delta S_0 + p_0\Delta V_0. \quad (\text{V.2.2})$$

Kadangi termostato tūris nekinta, tai

$$\Delta V_0 = -\Delta V. \quad (\text{V.2.3})$$

Tada

$$\Delta E = -T_0\Delta S_0 + p_0\Delta V. \quad (\text{V.2.4})$$

Iš čia išreiškiame ΔS_0 ir įrašę į pirmąją nelygybę gauname

$$\Delta E + p_0\Delta V - T_0\Delta S > 0, \quad (\text{V.2.5})$$

arba

$$\Delta\Phi > 0, \quad (\text{V.2.6})$$

kur

$$\Phi = E + p_0V - T_0S \quad (\text{V.2.7})$$

yra termodinaminis potencialas (arba Gibso energija).

Nagrinėjamo pusiausviros būsenos kūno slėgis ir temperatūra bus kaip ir aplinkos $-p_0$ ir T_0 , todėl gauta nelygybė $\Delta\Phi > 0$ reiškia, kad, esant pusiausvirai būsenai tarp kūno ir aplinkos, kūno termodinaminis potencialas Φ turi turėti minimalią vertę.

V.2. Įrodyti, kad termodinaminės pusiausviros būsenos vienarūšės izotropinės sistemos temperatūra ir slėgis visose dalyse yra vienodi.

SPRENDIMAS

Nagrinėjamas vienarūšis kūnas. Kūno viduje išskirsime nedidelį tūrį ir nagrinėsime jį kaip sistemą, esančią aplinkoje, kurios temperatūra ir slėgis yra p_0 ir T_0 . Pusiausvyros sąlygą išskirtam tūriui galime užrašyti taip:

$$\delta\Phi = 0, \quad \delta^2\Phi > 0. \quad (\text{V.2.8})$$

Pirmoji išraiška parodo būtiną pusiausvyros sąlygą, o antroji nusako pusiausvyros stabilumą. Išnagrinėsime pirmąją sąlygą, vadiniais parametrais pasirinkdami entropiją S ir tūrį V . Remiantis pirmo uždavinio sprendimu,

$$\Delta\Phi = \Delta E - T_0\delta S + p_0\delta V. \quad (\text{V.2.9})$$

Pasinaudoję lygybėmis

$$\left(\frac{dE}{dS}\right)_V = T \text{ ir } \left(\frac{dE}{dV}\right)_S = -p, \quad (\text{V.2.10})$$

gauname

$$\delta\Phi = (T - T_0)\delta S + (p_0 - p)\delta V, \quad (\text{V.2.11})$$

kur T ir p – išskirtos posistemės tūris ir temperatūra. Iš reikalavimo, kad $\delta\Phi = 0$, išplaukia, kad temperatūra ir slėgis visose kūno dalyse turi sutapti:

$$T = T_0, p = p_0. \quad (\text{V.2.12})$$

V.3. Vienarūšė sistema, esanti termostate, yra veikiamą pastovaus išorinio slėgio. Rasti dviejų sistemos fazių pusiausvyros sąlygą.

SPRENDIMAS

Termostato, kurio išorinis slėgis pastovus, bendra pusiausvyros sąlyga yra termodinaminio potencialo minimumas, t. y.

$$\delta\Phi = 0, \delta^2\Phi > 0. \quad (\text{V.2.13})$$

Jei turime vienkomponentę dvifazę sistemą, jos termodinaminis potencialas

$$\Phi = \nu_1\mu_1(T, p) + \nu_2\mu_2(T, p). \quad (\text{V.2.14})$$

Kadangi

$$v_1 + v_2 = v = \text{const}, \text{ t. y. } \delta v_1 = -\delta v_2, \quad (\text{V.2.15})$$

kur μ_1 ir μ_2 – komponentių cheminiai potencialai pirmoje ir antroje fazėse, v – molių skaičius, tai

$$\delta\Phi = (\mu_1 - \mu_2)\delta v_1 = 0. \quad (\text{V.2.16})$$

Vadinasi,

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p). \quad (\text{V.2.17})$$

V.4. Trys vienarūšės sistemos fazės yra termodinamiškai pusiausviros. Jų moliniai tūriai yra V_1 , V_2 ir V_3 . Tarkime, kad $p_{12} = p_{12}(T)$, $p_{23} = p_{23}(T)$, $p_{13} = p_{13}(T)$ yra pusiausvyros kreivių lygtys tarp dujinės ir skystos, tarp skystos ir kietos, tarp dujinės ir kietos fazių. Įrodyti, kad trigubame taške galioja lygtis

$$(V_1 - V_2) \frac{dp_{12}}{dT} + (V_2 - V_3) \frac{dp_{23}}{dT} + (V_3 - V_1) \frac{dp_{31}}{dT} = 0. \quad (\text{V.2.18})$$

SPRENDIMAS

Tarkime, kad q_1 – lydymosi šiluma, q_2 – garavimo šiluma, q_3 – sublimacijos šiluma.

Kadangi energija nekinta, tai

$$q_1 + q_2 + q_3 = 0. \quad (\text{V.2.19})$$

Užrašome Klapeirono ir Klauzijaus lygtį tokiu pavidalu:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(V_2 - V_1)}. \quad (\text{V.2.20})$$

Lygtį taikome trigubam taškui $D(T, p)$:

$$\begin{aligned} \frac{dp_{23}}{dT} &= \frac{q_1}{T_D(V_2 - V_3)}, \\ \frac{dp_{12}}{dT} &= \frac{q_2}{T_D(V_1 - V_2)}, \\ \frac{dp_{13}}{dT} &= \frac{q_3}{T_D(V_1 - V_3)}. \end{aligned} \quad (\text{V.2.21})$$

Iš čia randame

$$\begin{aligned} q_1 &= T_D(V_2 - V_3) \frac{dp_{23}}{dT}, \\ q_2 &= T_D(V_1 - V_2) \frac{dp_{12}}{dT}, \\ q_3 &= T_D(V_1 - V_3) \frac{dp_{13}}{dT}. \end{aligned} \quad (\text{V.2.22})$$

Todėl

$$(V_1 - V_2) \frac{dp_{12}}{dT} + (V_2 - V_3) \frac{dp_{23}}{dT} + (V_3 - V_1) \frac{dp_{31}}{dT} = 0. \quad (\text{V.2.23})$$

V.5. Idealausios dujos yra adiabatiškai izoliuotame cilindre, kur slėgis pastovus – p_0 . Įrodyti, kad tikėtai esant pusiausvyrai entropija yra maksimali, t. y. $\delta S = 0$, $\delta^2 S < 0$.

SPRENDIMAS

Idealiųjų dujų entropija

$$S = c_v \ln T + R \ln V + S_0, \quad (\text{V.2.24})$$

ir

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}. \quad (\text{V.2.25})$$

Adiabiškai izoliuotoje sistemoje

$$c_v dT = -p_0 dV. \quad (\text{V.2.26})$$

Tada

$$dS = \frac{1}{T} (p - p_0) dV. \quad (\text{V.2.27})$$

Iš čia matome, kad esant pusiausvyrai, kai $p_0 = p$, turime $dS = 0$, todėl entropija yra ekstremali.

Tarkime, kad sistemos tūris kinta dydžiu δV , o temperatūra – dydžiu δT . Tada sistemos entropijos pokytis

$$\begin{aligned} \Delta S = S' - S_0 &= c_v \ln \frac{T + \delta T}{T} + R \ln \frac{V + \delta V}{V} \approx \\ &\approx c_v \frac{\delta T}{T} + R \frac{\delta V}{V} - \frac{1}{2} \left[c_v \left(\frac{\delta T}{T} \right)^2 + R \left(\frac{\delta V}{V} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (\text{V.2.28})$$

Iš čia

$$\delta^2 S = -\frac{1}{2} \left[c_v \left(\frac{\delta T}{T} \right)^2 + R \left(\frac{\delta V}{V} \right)^2 \right] < 0, \quad (\text{V.2.29})$$

t. y. entropija maksimali.

V.6. Nustatyti, kaip priklauso molinis garų tūris nuo temperatūros procese, per kurį garai visą laiką lieka pusiausvyroje su skystiu, t. y. išilgai pusiausvyros „skystis – garai“ kreivės.

SPRENDIMAS

Užrašome išvestinę $\frac{dV}{dT}$ išilgai pusiausvyros kreivės:

$$\frac{dV}{dT} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT}. \quad (\text{V.2.30})$$

Kadangi garus laikome idealiosiomis dujomis, tai $V = RT/np$.

Todėl

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{V}{T}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{V}{p}, \quad \frac{dp}{dT} = \frac{q}{TV}. \quad (\text{V.2.31})$$

Tada

$$\frac{dV}{dp} = \frac{V}{T} - \frac{Vq}{TVp} = \frac{R}{np} \left(1 - \frac{qn}{RT} \right). \quad (\text{V.2.32})$$

V.3. UŽDAVINIAI SAVARANKIŠKAM DARBUI

V.7. Įrodyti, kad sistemos, kurios tūris $V = \text{const}$ ir entropija $S = \text{const}$, pusiausvyros sąlyga yra vidinės energijos minimumas.

V.8. Yra žinomos vienkomponentės sistemos dviejų fazių laisvosios energijos $F_1(T, V)$ ir $F_2(T, V)$ kaip pusiausvyrą apibūdinančios funkcijos. Įrodyti, kad pusiausvyrą fazių tūrius, esant fiksuotai temperatūrai T , galima nustatyti išvedus bendrą liestinę per $F_1(V)$ ir $F_2(V)$.

V.9. Naudojantis vienkomponentės sistemos dviejų fazių pusiausvyromos sąlygomis, gauti Klapeirono ir Klauzijaus lygtį
$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(V_2 - V_1)}.$$

V.10. Rasti sočiųjų garų slėgio temperatūrinę priklausomybę, kai temperatūra nėra tiek artima krizinei, kad galėtume nepaisyti molinio skysčio tūrio lyginant su sočiųjų garų moliniu tūriu. Tarkime, kad garai apibūdinami idealiųjų dujų dėsnio, o garavimo šiluma nagrinėjamame sistemos parametru intervale nekinta.

V.11. Kokiam slėgiui esant užvirs 95 °C temperatūros vanduo? Vandens garavimo molinę šilumą temperatūrų intervale (95–100) °C galime laikyti pastovia ir lygia 539 cal/g.

V.12. Naudojantis Klauzijaus ir Klapeirono lygtimi, apskaičiuoti 373 K temperatūros vandens garavimo šilumą. Yra žinomi vandens garų slėgiai esant temperatūroms, artimoms virimo temperatūrai:

$p_1 = 757,29 \text{ mmHg}$, kai $T_1 = 373,1 \text{ K}$,

$p_2 = 762,72 \text{ mmHg}$, kai $T_2 = 373,3 \text{ K}$.

Garų ir vandens moliniai tūriai esant $100 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai yra tokie: $V_g = 1,6508 \text{ m}^3/\text{kg}$ ir $V_{sk} = 0,001 \text{ m}^3/\text{kg}$.

V.13. Apskaičiuoti sočiųjų garų molinę šilumą tokiame procese, kai garai visą laiką yra sotieji. Garus galima laikyti idealiosiomis dujomis.

V.14. Pasinaudojant Klauzijaus ir Klapeirono lygtimi, apskaičiuoti sočiųjų vandens garų slėgį esant $101 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai. Garus galima laikyti idealiosiomis dujomis.

V.15. Rusų fizikas M. P. Avenarius įrodė, kad esant krizinei temperatūrai garavimo šiluma yra lygi nuliui. Patikrinkite šį teiginį pasinaudodami Klauzijaus ir Klapeirono lygtimi. Tarkime, kad esant krizinei temperatūrai $V_g = V_{sk}$.

V.16. Nustatyti izoliuotos dviejų fazių sistemos, kuri sudaryta iš skirtingų medžiagų (vandens ir žibalo), pusiausvyros sąlygas.

V.17. Esant $0 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai, garų slėgis virš ledo $p_0 = 4,58 \text{ mmHg}$, ledo tirpimo šiluma $q_l = 80 \text{ kcal/kg}$, vandens garavimo šiluma $q_2 = 596 \text{ kcal/kg}$. Rasti garų slėgį virš ledo, kai temperatūra yra $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

V.18. Apskaičiuoti vandens garų molinį tūrį V_g , kai temperatūra yra $100 \text{ }^\circ\text{C}$, o slėgis – 1 atm . Be to, žinoma, kad esant $735,5 \text{ mmHg}$ slėgiui vandens virimo temperatūra yra $99,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Garavimo šiluma esant $100 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai $q = 539 \text{ kcal/kg}$.

LITERATŪRA

1. Anisimovas E. Statistinė fizika: paskaitų konspektas. – 2012. 131 p. Prieiga per internetą: <<http://sites.google.com/site/statistinefizika2012/home/Paskaitos.pdf>> (žiūrėta 2012 10 29).
2. Grabauskas D., Kaladė J. J., Mickevičius V. Termodinamika ir statistinė fizika: vadovėlis respublikos aukštųjų mokyklų fizikos specialybės studentams. – Vilnius: Mokslas, 1982. 379 p.
3. Зоммерфельд А. Термодинамика и статистическая физика / перевод с немецкого В. Л. Бонч-Бруневич и В. Б. Сандомирского. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1955. 479 с.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика, 3-е изд., доп. – Москва: Наука, 1979. 583 с.
5. Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика: учебное пособие для студентов физических специальностей высших учебных заведений, 2-е изд., испр. и доп. – Москва: Наука, 1977. 551 с.
6. Серова Ф. Г., Янкина А. А. Сборник задач по термодинамике: учебное пособие для студентов физико-математических факультетов педагогических институтов. – Москва: Просвещение, 1976. 158 с.

Ra224

Loreta Rasteniėnė, Gediminas Juzeliūnas

Termodinamikos uždavinynas: mokymo priemonė. Vilnius: leidykla „Edukologija“, 2013. 100 p.

ISSN 2335-2396

ISBN 978-9955-20-835-8

Uždavinynas sudarytas iš penkių skyrių. Kiekviename yra pateikta teorinė dalis, kur išdėstomi pagrindiniai dėsniai ir sampratos, uždavinių sprendimo pavyzdžiai ir uždaviniai savikontrolei. Matematinis pagrindas yra daugelio kintamųjų diferencialinis ir integralinis skaičiavimas.

Uždavinynas yra parengtas pagal J. Kaladės ir kt. autorių knygą „Termodinamika ir statistinė fizika“ ir derintas prie Lietuvos edukologijos universiteto fizikos specialybės studentų reikmių, bet gali tikti ir kitų universitetų studentams.

UDK 536.7(076.1)

Redagavo *Leta Jurgaitienė*
Maketavo *Laura Petrauskienė*
Viršelio autorė *Dalia Raicevičiūtė*

SL 605. 6,25 sp. l. Tir. 50 egz. Užsak. Nr. 13-046
Išleido ir spausdino leidykla „Edukologija“,
T. Ševčenkos g. 31, LT-03111 Vilnius
Tel. +370 5 233 3593, el. p. leidykla@leu.lt
www.edukologija.lt