Термодинамика жидкости

Задача 9. [МОШ 2022/23, заключительный этап, 11 класс, задача 9] Коэффициент теплового расширения при постоянном давлении некоторой жидкости равен $\alpha = \dfrac{1}{V}\cdot\dfrac{\Delta V}{\Delta T} = 7{,}5\cdot 10^{-4}$ К$^{-1}$, сжимаемость этой жидкости при постоянной температуре равна $\beta = -\dfrac{1}{V}\cdot\dfrac{\Delta V}{\Delta P} = 1{,}1\cdot 10^{-9}$ Па$^{-1}$, а её молярная теплоёмкость при постоянном объёме равна $c_V = 112$ Дж/(моль·К). Эти параметры можно считать постоянными в условиях данной задачи. Внутренняя энергия одного моля рассматриваемой жидкости является функцией двух переменных: молярного объёма V и температуры T и даётся формулой

$$U(V,T) = A_1 T + A_2 V + A_3 VT - pV,$$

где A_1, A_2, A_3 — неизвестные константы, V — молярный объём, $p = p(V,T)$ — молярное давление, являющееся функцией тех же двух переменных V и T.

1) Считая молярный объём V функцией двух переменных: молярного давления p и температуры T, выразите малое изменение dV через малые изменения dp и dT, а также данные в условии постоянные.
2) Определите зависимость давления от температуры $p(T)$ в изохорном процессе, считая известным значение давления p_0 при температуре T_0. Ответ выразите через заданные в условии постоянные, а также параметры p_0 и T_0.
3) Найдите значения постоянных A_1 и A_3 в выражении для внутренней энергии. В этом пункте и в следующих получите числовые ответы.
4) Рассмотрев бесконечно малый цикл Карно, совершаемый с жидкостью, определите значение постоянной A_2 в выражении для внутренней энергии.
5) Для температуры $T_0 = 300$ К определите значение молярной теплоёмкости при постоянном давлении c_p, если молярный объём жидкости в рассматриваемом состоянии равен $V = 58$ см^3/моль.

▲ **Решение. Что происходит.** Состояние жидкости задают две величины, поэтому любое малое изменение записывается через частные производные: α и β — производные V по T и по p, c_V — производная энергии по T при постоянном объёме. Класс задачи: частные производные и бесконечно малый цикл Карно. Главная идея пункта 4: теплота δQ по первому началу записывается через dT и dV, а работа и теплота бесконечно малого цикла Карно связаны КПД $\Delta T/T$; отсюда — A_2.

Обозначения. Все величины молярные. Индекс у производной показывает, что при дифференцировании остаётся постоянным: $(\partial p/\partial T)_V$ — производная давления по температуре при постоянном объёме.

Пункт 1.

1. Дифференциал $V(p,T)$. Малое изменение функции двух переменных складывается из изменений по каждой:

$$dV = \Big(\frac{\partial V}{\partial T}\Big)_p dT + \Big(\frac{\partial V}{\partial p}\Big)_T dp.$$

По определениям $\alpha = \dfrac{1}{V}\Big(\dfrac{\partial V}{\partial T}\Big)_p$ и $\beta = -\dfrac{1}{V}\Big(\dfrac{\partial V}{\partial p}\Big)_T$:

$$dV = \alpha V\, dT - \beta V\, dp.$$

Знаки: нагревание расширяет, повышение давления сжимает.

Пункт 2.

2. Изохорный процесс. $dV = 0$, поэтому $\alpha V\, dT = \beta V\, dp$ и

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha}{\beta} = \text{const} \quad \Rightarrow \quad p(T) = p_0 + \frac{\alpha}{\beta}\,(T - T_0).$$

Численно $\dfrac{\alpha}{\beta} = \dfrac{7{,}5 \cdot 10^{-4}}{1{,}1 \cdot 10^{-9}} \approx 6{,}8 \cdot 10^5$ Па/К: при нагревании жидкости на 1 К в закрытом сосуде давление растёт примерно на 7 атмосфер (рис. 1).

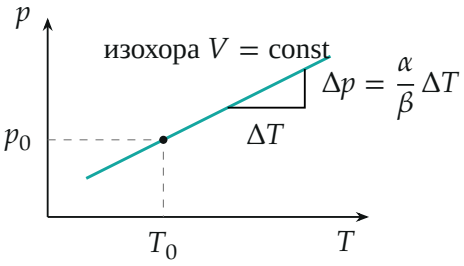


Рис. 1. Изохора в осях (T, p) — прямая с наклоном α/β (наклон для наглядности взят не в масштабе).

Пункт 3.

3. Теплоёмкость при постоянном объёме. Внутренняя энергия в условии записана вместе с $-pV$, а p сама зависит от T. Дифференцируем U по T при постоянном V:

$$c_V = \Big(\frac{\partial U}{\partial T}\Big)_V = A_1 + A_3 V - V\Big(\frac{\partial p}{\partial T}\Big)_V = A_1 + \Big(A_3 - \frac{\alpha}{\beta}\Big)V,$$

где $(\partial p/\partial T)_V = \alpha/\beta$ взято из пункта 2.

4. Условие постоянства. По условию $c_V = 112$ Дж/(моль·К) — одно и то же при любом V, значит, коэффициент при V равен нулю:

$$A_3 = \frac{\alpha}{\beta} \approx 6{,}8 \cdot 10^5 \text{ Па/К}, \qquad A_1 = c_V = 112 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Обратите внимание: в U есть слагаемое $-pV$, и при дифференцировании по T нужно учесть, что p зависит от температуры: $-V(\partial p/\partial T)_V$. Без него получилось бы $A_3 = 0$.

Пункт 4.

5. Теплота через dT и dV. Первое начало для малого процесса: $\delta Q = dU + p\,dV$. Подставим U из условия; слагаемые с p сокращаются: $d(-pV) + p\,dV = -V\,dp$.

$$\delta Q = A_1\,dT + A_2\,dV + A_3(V\,dT + T\,dV) - V\,dp.$$

Выразим dp через dT и dV: из пункта 2 $(\partial p/\partial T)_V = \alpha/\beta$, а из пункта

1 при $dT = 0$ имеем $dV = -\beta V\,dp$, то есть $(\partial p/\partial V)_T = -\dfrac{1}{\beta V}$. Тогда $dp = \dfrac{\alpha}{\beta}\,dT - \dfrac{dV}{\beta V}$ и

$$\delta Q = \Big(A_1 + A_3 V - \frac{\alpha V}{\beta}\Big)dT + \Big(A_2 + A_3 T + \frac{1}{\beta}\Big)dV$$
$$= c_V\,dT + \Big(A_2 + \frac{\alpha T}{\beta} + \frac{1}{\beta}\Big)dV$$

(использован пункт 3). На изотерме ($dT = 0$) жидкость получает $\delta Q = (A_2 + \alpha T/\beta + 1/\beta)\,dV$.

6. Бесконечно малый цикл Карно. Две изотермы $T + \Delta T$ и T и две адиабаты ограничивают на pV-диаграмме узкий параллелограмм (рис. 2, слева). На горячей изотерме $1 \to 2$ объём меняется на ΔV, жидкость получает

$$Q_h = \Big(A_2 + \frac{\alpha T}{\beta} + \frac{1}{\beta}\Big)\Delta V.$$

КПД цикла Карно: $\dfrac{\Delta A}{Q_h} = \dfrac{\Delta T}{T}$, где ΔA — работа за цикл.

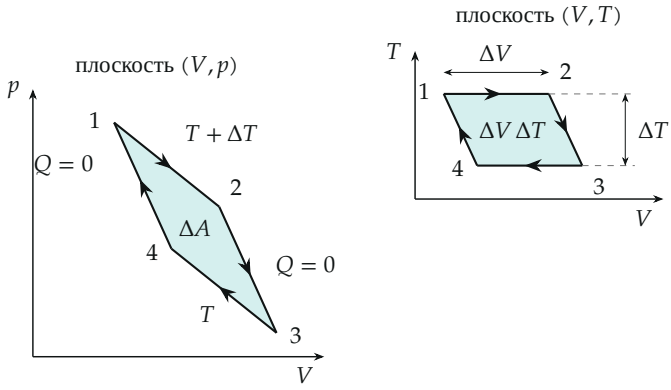


Рис. 2. Бесконечно малый цикл Карно: $1 \to 2$ и $3 \to 4$ — изотермы $T + \Delta T$ и T, $2 \to 3$ и $4 \to 1$ — адиабаты. Слева — оси (V, p) (не в масштабе), справа — (V, T).

7. Работа как площадь. Работа за цикл равна площади параллелограмма в осях (V,p): $\Delta A = \iint dp\,dV$. Перейдём к переменным (T,V): при постоянном V имеем $dp = (\partial p/\partial T)_V\,dT = \dfrac{\alpha}{\beta}\,dT$, поэтому площадь в осях (V,p) в α/β раз больше площади того же цикла в осях (V,T). В осях (V,T) изотермы горизонтальны, расстояние между ними ΔT, длина ΔV, а наклон адиабат площадь не меняет (рис. 2, справа): площадь $\Delta V\,\Delta T$. Значит

$$\Delta A = \frac{\alpha}{\beta}\,\Delta V\,\Delta T.$$

8. A_2**.** Подставим ΔA и Q_h в КПД $\Delta T/T$:

$$\frac{\alpha}{\beta}\,\Delta V\,\Delta T = \frac{\Delta T}{T}\Big(A_2 + \frac{\alpha T}{\beta} + \frac{1}{\beta}\Big)\Delta V \;\Rightarrow\; A_2 + \frac{1}{\beta} = 0, \qquad A_2 = -\frac{1}{\beta}.$$

Численно $A_2 = -\dfrac{1}{1{,}1\cdot 10^{-9}} \approx -9{,}1\cdot 10^8$ Па.

Второй способ. Из формулы U и пункта 5: $(\partial U/\partial V)_T = A_2 + A_3 T - p + 1/\beta$. Общее соотношение термодинамики, выражающее то, что $\delta Q/T$ — полный дифференциал энтропии, даёт $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial p/\partial T)_V - p = \alpha T/\beta - p$. Приравниваем: $A_2 = -1/\beta$ — тот же результат.

Пункт 5.

9. Изобарный нагрев. При постоянном давлении из пункта 1 при $dp = 0$ получаем $dV = \alpha V\,dT$. После подстановки найденных A_2 и A_3 в δQ из пункта 5 коэффициент при dV равен $\alpha T/\beta$, то есть $\delta Q = c_V\,dT + \dfrac{\alpha T}{\beta}\,dV$. Подставим $dV = \alpha V\,dT$:

$$c_p = \frac{\delta Q}{dT}\Big|_p = c_V + \frac{\alpha T}{\beta}\cdot \alpha V = c_V + \frac{\alpha^2 T V}{\beta}.$$

Для $T_0 = 300$ К, $V = 58$ см^3/моль $= 5{,}8\cdot 10^{-5}$ м^3/моль:

$$\frac{\alpha^2 T_0 V}{\beta} = \frac{(7{,}5\cdot 10^{-4})^2\cdot 300\cdot 5{,}8\cdot 10^{-5}}{1{,}1\cdot 10^{-9}} \approx 8{,}9 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)},$$

$$c_p \approx 112 + 8{,}9 \approx 121 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Знак словами: $c_p > c_V$ — часть теплоты уходит на расширение жидкости против сил давления и сцепления частиц, поэтому на тот же нагрев нужно больше теплоты.

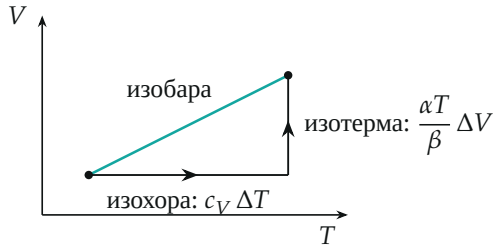


Рис. 3. Нагрев на ΔT при постоянном давлении (изобара) разложен на два шага: нагрев при постоянном объёме (теплота $c_V \Delta T$) и расширение при постоянной температуре на $\Delta V = \alpha V \Delta T$ (теплота $\frac{\alpha T}{\beta}\Delta V$).

Проверка. Размерность: $[A_2] = [1/\beta] =$ Па, $[A_3] = [\alpha/\beta] =$ Па/К, $[\alpha^2 TV/\beta] = \text{К}^{-2} \cdot \text{К} \cdot \text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{Па} = \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$. Предел: при $\alpha \to 0$ $c_p \to c_V$. Порядок величин: $1/\beta \approx 0{,}9$ ГПа — модуль сжатия жидкости, $c_p/c_V \approx 1{,}08$ — как у обычных жидкостей. Обратите внимание: в ответе организаторов у A_2 записано $-1{,}1 \cdot 10^9$ Па$^{-1}$: число и единица неверны ($1/\beta$ — это $9{,}1 \cdot 10^8$ Па).

Смысл: цикл Карно связывает уравнение для энергии $U(V,T)$ с уравнением состояния $p(V,T)$, поэтому α, β и c_V определяют и c_p.

Ответ. 1) $dV = \alpha V\, dT - \beta V\, dp$; 2) $p(T) = p_0 + \dfrac{\alpha}{\beta}(T - T_0)$; 3) $A_1 = c_V = 112$ Дж/(моль·К), $A_3 = \dfrac{\alpha}{\beta} \approx 6{,}8 \cdot 10^5$ Па/К; 4) $A_2 = -\dfrac{1}{\beta} \approx -9{,}1 \cdot 10^8$ Па; 5) $c_p = c_V + \dfrac{\alpha^2 T_0 V}{\beta} \approx 121$ Дж/(моль·К).