

Seria 1, ćwiczenia do wykładu „Od eksperymentu do poznania materii”
09-2010

Zad. 1.

Współczynnik rozszerzalności termicznej jest zdefiniowany wzorem: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$.

Obliczyć jego wartość dla: (a) gazu doskonałego, (b) gazu rzeczywistego opisanego równaniem stanu $p = nRT / (V - nb)$, gdzie b jest parametrem związanym z niezerowymi rozmiarami cząsteczek. Oznaczenia: V – objętość, p – ciśnienie, T – temperatura, n – ilość moli gazu.

Zad. 2.

Dla energii wewnętrznej $U = U(T, V)$ wielkość $\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ jest miarą sił spójności w

substancji (nazywająca się ciśnieniem wewnętrznym). Uzasadnić, że zmiana energii wewnętrznej w funkcji temperatury w warunkach izobarycznych wyraża się zależnością

$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = C_V + \pi_T \cdot V \cdot \alpha$, gdzie C_V jest pojemnością cieplną w stałej objętości.

Zad. 3.

a) Obliczyć współczynnik ściśliwości izotermicznej $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ dla gazu doskonałego i

porównać z jego eksperymentalną wartością dla wody $4.94 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ (dla $T = 20^\circ\text{C}$ i $p = 1 \text{ bar}$).

b) Obliczyć zmianę objętości porcji wody $V = 50 \text{ cm}^3$ po przyłożeniu ciśnienia $p = 1000 \text{ bar}$.

Zad. 4.

Korzystając z własności różniczek zupełnych dla funkcji termodynamicznych: energii wewnętrznej U , entalpii $H = U + pV$, energii swobodnej $F = U - TS$ oraz energii Gibbsa

(entalpii swobodnej) $G = U + pV - TS$, wyprowadzić relacje Maxwella: $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T.$$

Zad. 5.

Korzystając z różniczki zupełnej energii wewnętrznej $U(S, V)$ i relacji Maxwella

wyprowadzić *termodynamiczne równanie stanu*: $\pi_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$

Zad. 6.

Wyprowadzić relację $C_p - C_V = \alpha \cdot (p + \pi_T) \cdot V$ korzystając z wyniku Zad. 2 oraz relację

$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa_T}$ korzystając z wyniku Zad. 5.

Zad. 7. (*)

Rozważając potencjał chemiczny wody w fazach ciekłej i gazowej oszacować wzrost równowagowego ciśnienia cząstkowego pary wodnej w atmosferze Ziemi zakładając wzrost średniej temperatury Ziemi od $T_1 = 290\text{K}$ (obecna wartość) do $T_2 = 292\text{K}$ (hipotetyczna wartość w r. 2100). Równowagowa prężność pary wodnej w temp. 290K wynosi $p_1 = 0.0189$ bara. Czyli o ile procentowo wzrosła zawartość pary wodnej w powietrzu względem wartości obecnej?

Wartości standardowe (czyli dla $p_0 = 1$ bar, $T_0 = 298\text{K}$) entropii molowych H_2O wynoszą: dla fazy cieczości $S_c^0 = 69.91$ J/K·mol, dla fazy gazu $S_g^0 = 188.83$ J/K·mol.

Zad. 8.

Pod ciśnieniem 1 bara woda posiada największą gęstość w temperaturze 4°C . Co można powiedzieć o zależności entropii wody od ciśnienia dla (stałych) temperatur 3°C , 4°C , 5°C ? Skorzystać z odpowiedniej relacji Maxwella.