

**Zadania domowe z fizyki statystycznej (IV rok)**  
**do wykładu prof. B. Cichockiego.**

**Seria 5/6**

**Zadanie 1.** Z doświadczenia wynika, że dla małych ciśnień równania stanu gazu rzeczywistego można, przy ustalonej liczbie moli  $N$ , przedstawić w postaci rozwinięć wirialnych

$$\begin{aligned} pV &= A(T) + pB(T) + p^2C(T) + \dots, \\ U &= \alpha(T) + p\beta(T) + p^2\gamma(T) + \dots \end{aligned}$$

Pokazać, że  $A(T) \propto T$ . (Wynik ten umożliwia kalibrowanie termometrów mierzących temperaturę bezwzględną.)

**Wskazówka:** rozważyć pochodną  $(\partial U/\partial p)_T$ .

**Zadanie 2.** Wyznaczyć różnicę  $C_{E,V} - C_{\mathcal{P},V}$  pojemności cieplnych jednorodnego i izotropowego dielektryka o równaniu stanu

$$\mathcal{P} = \epsilon_0 \chi(T) V E ,$$

gdzie  $E$  jest zewnętrznym polem elektrycznym.

**Zadanie 3.** Czy możliwa jest sytuacja, by ciepło właściwe przy stałej objętości było równe ciepłu właściwemu przy stałym ciśnieniu, tj. by  $c_v = c_p$ ? Jeśli tak, to podać przykładowy układ, dla którego zachodzi taki związek.

**Zadanie 4.** Jak wiadomo, woda ma maksymalną gęstość w temperaturze  $4^\circ\text{C}$ . Oznacza to, że

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p > 0 \quad \text{dla } T > 277\text{ K} \quad \text{oraz} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p < 0 \quad \text{dla } T < 277 .$$

Z tożsamości Maxwella

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

wynika więc, że

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T < 0 \quad \text{dla } T > 277\text{ K} \quad \text{oraz} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T > 0 \quad \text{dla } T < 277 ,$$

czyli że w trakcie izotermicznego rozprężania wody w temperaturze wyższej od  $4^\circ\text{C}$  i w trakcie izotermicznego jej sprężania w temperaturze niższej od  $4^\circ\text{C}$  pobierane jest ciepło. Jeśli oba te procesy połączyć adiabatami, to otrzyma się cykl Carnota, w którym całe

pobrane ciepło zamieniane jest na pracę w sprzeczności z drugim prawem termodynamiki. Wyjaśnić, gdzie tkwi błąd w powyższym rozumowaniu.

**Zadanie 5.** Wykazać, że w przemianie fazowej drugiego rodzaju nachylenie krzywej współlistnienia faz spełnia równania Ehrenfesta

$$\frac{dp}{dT} = \frac{c_p^{(1)} - c_p^{(2)}}{T \left[ \left( \frac{\partial v^{(1)}}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial v^{(2)}}{\partial T} \right)_p \right]},$$

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{\left( \frac{\partial v^{(1)}}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial v^{(2)}}{\partial T} \right)_p}{T \left[ \left( \frac{\partial v^{(1)}}{\partial p} \right)_T - \left( \frac{\partial v^{(2)}}{\partial p} \right)_T \right]},$$

gdzie indeksy (1) i (2) odnoszą się do dwu faz.

**Zadanie 6.** Dwie fazy pewnej substancji znajdują się w równowadze termodynamicznej. Pokazać, że molowe ciepło przemiany  $q(T)$  określone na linii współlistnienia faz (1) i (2) spełnia równanie

$$\frac{dq}{dT} = c_p^{(2)} - c_p^{(1)} + \frac{q}{T} + \frac{\alpha^{(2)}v^{(2)} - \alpha^{(1)}v^{(1)}}{v^{(2)} - v^{(1)}} q .$$

$\alpha$  jest współczynnikiem rozszerzalności cieplnej

$$\alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p .$$

Pokazać, że jeśli jedną z faz jest ciecz lub ciało stałe, a drugą parą, którą traktujemy jak gaz doskonały, to

$$\frac{dq}{dT} \approx c_p^{(2)} - c_p^{(1)} ,$$

gdzie  $c_p^{(1)}$  i  $c_p^{(2)}$  są molowymi ciepłami przemiany przy stałym ciśnieniu cieczy i pary.

**Zadanie 7.** W roztworze substancji  $A$  w rozpuszczalniku  $B$  rozpuszczono dodatkowo  $N$  moli substancji  $A$  utrzymując stałą temperaturę  $T$  i ciśnienie  $p$ . Roztwór  $A + B$  jest doskonały, tj.  $\mu_A(T, p, x_A) = \phi(T, p) + RT \ln x_A$  (można to uważać za definicję roztworu doskonałego). Wykazać, że ciepło  $Q$  jakie zostanie pochłonięte w procesie rozpuszczania dodatkowych  $N$  moli substancji  $A$  oraz towarzysząca temu zmiana  $\Delta V$  objętości całego układu są dane wzorami

$$Q = NRT^2 \left( \frac{\partial \ln x_0(T, p)}{\partial T} \right)_p ,$$

$$\Delta V = -NRT \left( \frac{\partial \ln x_0(T, p)}{\partial p} \right)_T .$$

$x_0(T, p)$  jest stężeniem roztworu nasyconego  $A$  w  $B$  w temperaturze  $T$  pod ciśnieniem  $p$ , tj. takim stężeniem, że roztwór  $A$  w  $B$  pozostaje (przy danym ciśnieniu  $p$  i temperaturze  $T$ ) w równowadze z czystą postacią substancji  $A$ .

**Zadanie 8.** Wykazać, że jeśli między ciśnieniem  $p$  i molową energią wewnętrzną  $u$  zachodzi związek

$$p = \alpha(v) u + \beta(v) ,$$

(tj.  $\alpha$  i  $\beta$  są funkcjami jedynie molowej objętości  $v$ ) to molowe ciepło właściwe  $c_v$  przy stałej objętości zależy tylko od stosunku  $T/\Theta(v)$ , gdzie

$$\ln \Theta(v) = - \int dv \alpha(v) .$$

**Zadanie 9.** Rozważmy zespół czterech wielkości  $T$ ,  $S$ ,  $p$  i  $V$ . Dla każdej możliwej pary utworzonej z tych wielkości możemy obliczyć dwie pochodne pierwszego rzędu przy ustalonym jednym z dwu pozostałych parametrów. Np. dla pary  $S$  i  $p$  mamy dwie pochodne  $(\partial S/\partial p)_T$  oraz  $(\partial S/\partial p)_V$ . Wykazać, że z dwunastu utworzonych w ten sposób pochodnych tylko trzy są niezależne.

**Zadanie 10.** Niech  $v_l - v_g$  oznacza różnicę molowych objętości fazy ciekłej i gazowej pozostających w równowadze przy temperaturze  $T$ . Ponieważ w punkcie krytycznym (tj. dla  $T = T_{cr}$ ) zachodzi równość  $v_l = v_g = v_{cr}$  możemy przyjąć, że dla  $T \rightarrow T_{cr}$

$$v_l - v_g \propto t^\beta , \quad \text{gdzie} \quad t \equiv \frac{T - T_{cr}}{T_{cr}} .$$

Znaleźć wykładnik krytyczny  $\beta$  zakładając, że równaniem stanu substancji jest równanie Van der Waalsa i posługując się konstrukcją Maxwella.

**Wskazówka:** Wykazać najpierw, że w pobliżu punktu krytycznego  $v_l - v_{cr} = -(v_g - v_{cr})$ .

**Zadanie 10.** Niech  $\tau$  będzie pewną temperaturą empiryczną. Pokazać, że jej związek  $T = T(\tau)$  z temperaturą bezwzględną  $T$  ma postać

$$\ln \frac{T}{T_0} = - \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau' \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \tau'}\right)_p}{\left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_{\tau'}} ,$$

gdzie  $Q$  jest ciepłem pobieranym przez układ w quasistatycznym procesie izotermicznym.

Każde z zadań proszę rozwiązać na osobnej kartce. **Dwa** z nich będą zbierane na wykładzie we czwartek **18 XI**.

**Uwaga:** Rozwiązania zadań *muszą* być opatrzone komentarzami wyjaśniającymi tok rozumowania! Za same wzorki punkty przyznawane nie będą