

Zadania domowe do wykładu profesora
Bogdana Cichockiego „Termodynamika
Fenomenologiczna” dla III roku. Rok
akademicki 2005/2006.

Seria dodatkowa

Zadanie 1. W roztworze substancji A w rozpuszczalniku B rozpuszczono dodatkowo N moli substancji A przy $T, p = \text{const}$. Roztwór jest doskonały tzn. $\mu_A(p, T, x_A) = \phi(p, T) + RT \ln x_A$. Wykaż, iż ciepło Q jakie zostanie pochłonięte w tym procesie i zmiana objętości układu ΔV dane są wzorami

$$Q = NRT^2 \left(\frac{\partial \ln x_0}{\partial T} \right)_p, \quad (1)$$

$$\Delta V = NRT \left(\frac{\partial \ln x_0}{\partial p} \right)_T, \quad (2)$$

gdzie $x_0(p, T)$ jest stężeniem roztworu nasyconego A w B w temperaturze T i pod ciśnieniem p .

Zadanie 2. Udowodnij zasadę Thomasa – Berthelota, zgodnie z którą zmiana entalpii swobodnej w dowolnym procesie zachodzącym w temperaturze zera bezwzględnego jest równa zmianie entalpii w tym procesie:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta G = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta H.$$

Pokaż następnie, że spełniona jest również tożsamość

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{d\Delta G}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{d\Delta H}{dT}.$$

Zadanie 3. Przy ciśnieniu 1 atm. fosforowodór PH_3 występuje w czterech odmianach polimorficznych: α , β , γ , δ . Odmiana β jest stabilna w zakresie 0 - 49,43K, α w zakresie 49,43 - 88,10K, zaś δ od 88,10K do punktu topnienia 139,35K. Odmiana γ jest zawsze metastabilna i w temperaturze $T_1=39,29\text{K}$ przechodzi w odmianę α . W temperaturze $T_2=49,43\text{K}$ zachodzi przemiana $\alpha \leftrightarrow \beta$, zaś w temperaturze $T_3=88,10\text{K}$ przemiana $\beta \leftrightarrow \delta$. Molowe ciepła tych dwóch pierwszych przemian są następujące:

$$\gamma \leftrightarrow \alpha \quad q_1 = 19,60\text{cal},$$

$$\beta \leftrightarrow \alpha \quad q_2 = 185,71\text{cal}.$$

Z pomiarów ciepła właściwego uzyskano dla jednego mola

$$\int_0^{T_2} \frac{c_p(T)}{T} dT \Big|_{\beta} = 4,379 \frac{\text{cal}}{\text{K}},$$

$$\int_0^{T_1} \frac{c_p(T)}{T} dT \Big|_{\gamma} = 2,680 \frac{\text{cal}}{\text{K}},$$

$$\int_{T_1}^{T_3} \frac{c_p(T)}{T} dT \Big|_{\alpha} = 11,505 \frac{\text{cal}}{\text{K}},$$

$$\int_{T_2}^{T_3} \frac{c_p(T)}{T} dT \Big|_{\alpha} = 6,705 \frac{\text{cal}}{\text{K}}.$$

Wykazać, że wyniki te są zgodne z III zasadą termodynamiki.

Wykład-konsultacje odbędzie się dnia 6 lutego o godzinie 10¹⁵ w sali IPJ.