Zadania domowe do wykładu
„Termodynamika fenomenologiczna"
dla III roku. Rok akademicki 2007/2008.
Seria dodatkowa

Zadanie 1. Pod pojęciem wirialnego równania stanu rozumie się równanie postaci

$$\frac{pv}{RT} = 1 + B(T)n + C(T)n^2 + \ldots \ ,$$

gdzie $n = \frac{N}{V}$, zaś $B(T), C(T), \ldots$ noszą nazwę drugiego, trzeciego itd. współczynnika wirialnego. Wykazać, że

$$\lim_{p \to 0} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -T \frac{d^2 B}{dT^2} \ .$$

Zadanie 2. Wykazać, że jeżeli pomiędzy ciśnieniem i energią wewnętrzną zachodzi związek

$$p = \alpha u + \beta \ ,$$

gdzie α i β zależą jedynie od objętości właściwej v to ciepło właściwe c_v zależy jedynie od $T/\Theta(v)$, gdzie

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

Zadanie 3. Rozważmy zespół czterech wielkości T, S, p, V. Dla każdej z możliwych par tworzymy dwie pochodne pierwszego rzędu przy ustalonym parametrze z pozostałej pary. Przykładowo przy wyborze S i p pochodnymi tymi są $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ i $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V$. Wykazać, że z tak utworzonych dwunastu pochodnych tylko trzy są niezależne.

Zadanie 4. Zgodnie z teorią pola molekularnego Weissa magnetyzacja M magnetyka o temperaturze T przy $H = 0$ spełnia równanie

$$M = M_0 \tanh\left(\frac{T_{kr} M}{T M_0}\right) ,$$

gdzie M_0 jest maksymalną wartością magnetyzacji. Wykazać, że równanie to ma niezerowe rozwiązanie dla $T < T_{kr}$, zaś dla $T > T_{kr}$ tylko rozwiązanie $M = 0$.

Wyznaczyć wykładnik krytyczny β opisujący zanikanie magnetyzacji M przy $H = 0$ i $T \to T_{kr}^-$

$$M \propto \left|\frac{T - T_{kr}}{T_{kr}}\right|^\beta$$

w ramach wyżej wymienionej teorii.

Zadanie 5. Wykazać, że w przypadku magnetyka o równaniu stanu $M = \chi(T)H$ podatność magnetyczna spełnia związek

$$\lim_{T\to 0} \frac{d\chi}{dT} = 0 .$$

Zadanie 6. Udowodnić zasadę Thomasa - Berthelota, zgodnie z którą zmiana entalpii swobodnej w dowolnym procesie zachodzącym w temperaturze zera bezwzględnego jest równa zmianie entalpii w tym procesie:

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

Pokazać następnie, że spełniona jest również tożsamość

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

Zadanie 7. Przy ciśnieniu $1atm.$ fosfowodór 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 w od $88,10K$ do punktu topnienia $139,35K$. Odmiana γ jest zawsze metastabilna i w temperaturze $T_1 = 39,29K$ przechodzi w odmianę α. W temperaturze $T_2 = 49,43K$ zachodzi przemiana $\alpha \leftrightarrow \beta$, zaś w temperaturze $T_3 = 88,10K$ przemiana $\beta \leftrightarrow \delta$. Molowe ciepła tych dwóch pierwszych przemian są następujące:

$$\begin{aligned} \gamma \leftrightarrow \alpha \qquad & q_1 = 19,60cal \\ \beta \leftrightarrow \alpha \qquad & q_2 = 185,71cal \ . \end{aligned}$$

Z pomiarów ciepła właściwego uzyskano dla jednego mola

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

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

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

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

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

przygotował Filip Dutka