

Tutorial. Zadania oraz problemy z fizyki statystycznej i termodynamiki z pełnymi rozwiązaniami.

materiały zebrali i opracowali

Krzysztof Rościszewski i Ryszard Zygadło

Instytut Fizyki UJ

wersja z dnia 5 II 2010

Wstęp

Niniejszy zbiór zadań jest adresowany do studentów nauk przyrodniczych głównie do fizyków i chemików (na ogół 3 rok studiów).

Jest to wersja surowa zawierająca na pewno liczne błędy i nieścisłości. (Zauważone błędy oraz ewentualne uwagi proszę zgłaszać na adres roscis@th.if.uj.edu.pl).

Co więcej nie jest to wersja kompletna. Rozdział fizyka statystyczna jest zbyt mały (niedokończony) a ponadto brakuje rozdziału zawierającego takie hasła jak: rachunek prawdopodobieństwa, procesy stochastyczne, procesy Markowa, równania Master i równania Fokkera-Plancka.

Mamy nadzieję, że jeśli czas pozwoli a zwłaszcza jeśliby nasi koledzy włączyli się do prac edytorskich to opracowane materiały (w kolejnych latach) zostaną poszerzone. Na razie to co jest w tutorialu i tak powinno dla studentów być dosyć przydatne (oraz oszczędzić im sporo czasu).

W wersji obecnej skrypt NIE JEST opracowaniem w pełni oryginalnym. Podane w nim zadania i problemy oraz ich rozwiązania w większości były znane (w tej czy innej formie) od wielu lat. W szczególności używane są przez wielu naszych kolegów z Instytutu Fizyki UJ na ćwiczeniach do wykładu z fizyki statystycznej i termodynamiki fenomenologicznej. Tak więc jesteśmy edytorami i jedynie forma dydaktycznej prezentacji jest (w pewnej części) nowa.

Zdecydowaliśmy się na opracowanie tutorialu jako **kompilacji materiałów do nauki, zebranych w jednym miejscu i podanych w taki sposób aby nawet początkujący i zupełnie przeciętny student nie miał problemów z ich zrozumieniem i przyswojeniem**. Podane są zadania i problemy o różnym stopniu trudności - od trywialnie łatwych do całkiem trudnych. Forma wydania: skrypt internetowy (plik pdf). Wydanie książkowe, ze sztywnymi kartkami i z okładką byłoby oczywiście o wiele przyjemniejsze ale zdobycie kilku tysięcy zł na mało-nakładową tradycyjną publikację (plus duży nakład czasu na biurokrację z tym związaną) jest na naszych uczelniach przedsięwzięciem na ogół niezbyt zachęcającym.

Pierwowzorem do niniejszego tutorialu były skrypty uczelniane:

H. Arodź, K. Rościszewski, Zbiór zadań z termodynamiki i fizyki statystycznej dla studiów zaocznych, Skrypt UJ nr. 275, Kraków 1977; Fizyka Statystyczna i termodynamika fenomenologiczna dla studiów zaocznych, Skrypt UJ nr. 353, Kraków 1980.

W uzupełnieniu do podanych powyżej referencji, zamieszczamy spis różnych podręczników, które mogą okazać się przydatne zarówno przy rozwiązywaniu zadań jak i w dalszej samodzielnej nauce.

- 1 R. Kubo, Thermodynamics, An advanced course with problems and solutions, North-Holland Publ., Amsterdam 1978.
- 2 R. Kubo, Statistical Mechanics, An advanced course with problems and solutions, North-Holland Publ., Amsterdam 1965.
- 3 A. Isihara, Statistical Physics, Academic Press, New York 1971.
- 4 A. Anselm, Podstawy Fizyki Statystycznej i Termodynamiki, PWN, Warszawa 1984 (tłumaczenie z języka rosyjskiego).
- 5 K. Huang, Podstawy Fizyki Statystycznej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2006 (tłumaczenie z języka angielskiego).
- 6 K. Huang, Mechanika Statystyczna, PWN, Warszawa 1978 (tłumaczenie z języka angielskiego).
- 7 L. E. Reichl, A Modern Course in Statistical Physics, University of Texas Press, Austin 1980 (istnieją nowsze bardziej rozbudowane wydania).
- 8 J. Werle, Termodynamiki Fenomenologiczna, PWN, Warszawa 1957.
- 9 R. Feynman, Statistical mechanics, A set of lectures, W. A. Benjamin, Inc., Massachusetts, 1972.
- 10 M. Toda, R. Kubo, N. Saito, Fizyka Statystyczna I, Mechanika statystyczna stanów równowagowych, PWN, Warszawa 1991; R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume, Fizyka Statystyczna II, mechanika statystyczna stanów nierównowagowych, PWN, Warszawa 1991; (tłumaczenia z języka angielskiego).
- 11 D. N. Zubariw, Termodynamika Statystyczna, PWN, Warszawa 1974 (tłumaczenie z języka rosyjskiego).
- 12 Ju. Rumer, M. Rywkin, Termodynamika, statystическая физика i kinetika, Nauka, Moskwa 1977 (w języku rosyjskim).

Zadania z termodynamiki fenomenologicznej.

T.1. Obliczyć pracę wykonaną przy kwazistatycznym sprężaniu 1 mola gazu doskonałego od objętości V_1 do objętości V_2 dla przypadków: /a/ procesu izochorycznego; /b/ procesu izobarycznego; /c/ procesu izotermicznego; /d/ procesu adiabatycznego

T.2. Sklasyfikować wyrażenie różniczkowe $DQ = n C_V dT + p dV$ i znaleźć czynnik całkujący przy założeniu, że mamy do czynienia z n molami gazu doskonałego. Przyjmujemy, że C_V to pojemność cieplna molowa przy stałej objętości i że C_V nie zależy od V . Scałkować wyrażenie różniczkowe po wprowadzeniu czynnika całkującego przy dodatkowym założeniu, że C_V to stała.

Uwagi: Za pomocą dużej litery D oznaczamy formy różniczkowe zwane formami Pfaffa, tzn. takie, które zależą jedynie od parametrów układu. Przykładowo: $DQ = \sum_i Y_i(x_1, x_2, \dots) dx_i$ gdzie x_1, x_2, \dots są parametrami układu termodynamicznego. Ciepła oraz wykonaną pracę dla różnych procesów nieskończenie małych można zapisywać formami Pfaffa w przypadku procesów kwazistatycznych (to znaczy gdy układ w każdej chwili znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej). Natomiast w przypadku procesów nierównowagowych ogólne formy różniczkowe zależą nie tylko od parametrów układów ale i od parametrów zewnętrznych opisujących otoczenie układu. (Z takimi ogólnymi formami często nie daje się pracować).

Forma Pfaffa w szczególnym przypadku może być różniczką zupełną. Warunkiem koniecznym i wystarczającym na to jest aby dla każdej pary wskaźników i, j zachodziła równość $\partial Y_i / \partial x_j = \partial Y_j / \partial x_i$. Inny szczególny przypadek to tzw. formy całkowalne. Całkowalność oznacza istnienie jakiejś funkcji $f(x_1, x_2, \dots)$ (zwanej czynnikiem całkującym) takiej że $\sum_i f Y_i dx_i$ jest różniczką zupełną mimo, że sama forma $\sum_i Y_i(x_1, x_2, \dots) dx_i$ nią nie jest.

Uwagi: W przypadku dwóch zmiennych x_1, x_2 forma Pfaffa jest całkowalna. Dla trzech zmiennych x_1, x_2, x_3 warunkiem całkowalności jest $\mathbf{Y} \cdot \text{rot}(\mathbf{Y}) = 0$ gdzie $\mathbf{Y} = (Y_1, Y_2, Y_3)$.

T.3. Zamknięta z obu końców ruchomymi tłokami rura zawiera wewnątrz ruchomą przegrodę z doskonałego izolatora cieplnego. Otrzymane w ten sposób dwie objętości są wypełnione gazem. W objętości numer jeden znajduje się n_1 moli gazu doskonałego o pojemności cieplnej molowej (przy stałej objętości) $C_V^{(1)}$. W objętości numer dwa znajduje się n_2 moli gazu doskonałego o pojemności cieplnej molowej (przy stałej objętości) $C_V^{(2)}$. Oba gazy są w równowadze a objętości V_1 i V_2 mogą się zmieniać niezależnie.

Zapisać DQ jako formę Pfaffa i zbadać kiedy ma ona czynnik całkujący. Obliczyć ten czynnik.

Wskazówka: w stanie stacjonarnym ciśnienia po obu stronach przegrody są równe, tzn. $p_1 = p_2$.

T.4. Pokazać, że dla pojemności cieplnych molowych zachodzi wzór

$$C_p = C_V + \left\{ \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T + p \right\} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p$$

a w szczególności dla gazu doskonałego $C_p = C_V + R$.

T.5. Wyprowadź wzór

$$\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T = T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V - p$$

i w oparciu o niego (oraz posługując się równaniem stanu) odpowiedz czy energia wewnętrzna U gazu doskonałego/gazu Van der Waalsa zależy od objętości.

Jako dodatkowe ćwiczenie znajdź energię wewnętrzną U specyficznego gazu (pewien układ modelowy) takiego o którym wiemy dodatkowo, że $U = Vu(T)$ i którego równanie stanu ma postać $p = \frac{1}{3}u(t)$. Gęstość energii wewnętrznej $u(T)$ (na jednostkę objętości) jest nieznaną funkcją zależną jedynie od temperatury i to właśnie $u(T)$ chcielibyśmy wyznaczyć. (Dygresja: konkretnym przykładem spełniającym założenie drugiej części zadania jest np. doskonały gaz kwantowy fotonów).

T.6. Z I zasady termodynamiki, przyjmując za zmienne niezależne parę (p, T) , wyprowadź wzór:

$$\frac{\partial U}{\partial p} \Big|_T = -T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p - p \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T$$

oraz wzór

$$DQ = C_p dT - T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p dp$$

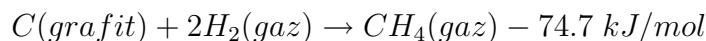
T.7. Mamy je'en mol wody w tzw. stanie standardowym tzn. w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 1 bara (10^5Pa). Ogrzewamy go do temperatury

wrzenia (ok. 100°C) i dalej ogrzewając przeprowadzamy w stan pary nasyconej (w temperaturze $\sim 100^\circ\text{C}$ i pod ciśnieniem 1 bara). Ciepło parowania w tych warunkach wynosi $Q(p = 1\text{ bar}, T = 373\text{ K}) \approx 40.66\text{ kJ/mol}$ a pojemność cieplna wody (przy stałym ciśnieniu, w zakresie 25 do 100 stopni Celsjusza) dana jest jako $C_p \approx 75.31\text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$.

/1/ Znaleźć zmianę entalpii wody.

/2/ Z tablic fizyko-chemicznych znajdujemy, że dla 25°C i pod ciśnieniem 1 bara (10^5 Pa) tzw. entalpia waporyzacji $\Delta_{vap}\mathcal{H}$ wynosi $43.99\text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$. Dlaczego wartość ta jest różna od wartości otrzymanej w punkcie /1/ ?

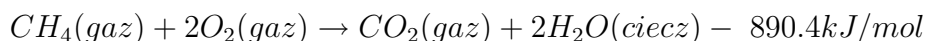
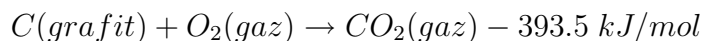
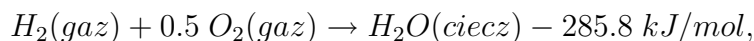
T.8. Rozważmy reakcję syntezy metanu z węgla i z wodoru w tzw. warunkach standardowych:



Ten uproszczony i symboliczny zapis rozumiemy następująco: jeden mol węgla (grafitu) w warunkach standardowych (temperatura 25°C ciśnienie 1 bar) reaguje z dwoma molami wodoru (molekularnego) (identyczna temperatura i ciśnienie) co prowadzi do powstania 1 mola metanu (identyczna temperatura i ciśnienia) i wydzielenia ciepła reakcji 74.7 kJ na mol powstającego produktu (wydzielenie - więc znak minus oznacza, że układ oddaje ciepło do otoczenia).

Reakcja ta jest trudna do przeprowadzenia - wymaga stosowania wysokich temperatur, wysokiego ciśnienia i katalizatorów. Ponadto w czasie takiej reakcji powstaje nie tylko metan ale i olbrzymia liczba innych węglowodorów - produktów końcowych. Dokładny bezpośredni pomiar zmiany entalpii (tzw. standardowej entalpii tworzenia związku $\Delta\mathcal{H}_{f,298}^\circ = -74.7\text{ kJ/mol}$, tzn. entalpii reakcji syntezy w warunkach standardowych dla 1 mola związku z pierwiastków w stanie standardowym) jest praktycznie niewykonalny.

Posługując się prawem Hessa pokazać, że $\Delta\mathcal{H}_{f,298}^\circ$ może być wyliczona jeśli tylko znamy entalpie tworzenia dla trzech innych (łatwo i dokładnie mierzalnych) reakcji:



T.9. Pokazać, że dla pojemności cieplnej przy stałym ciśnieniu C_p zachodzi wzór

$$C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p$$

T.10. Wyprowadzić równanie adiabaty dla gazu doskonałego.

T.10bis. Pokazać, że gaz doskonały w procesie w którym wartość pewnej (ustalonej) funkcji $f(T, V)$ jest cały czas stała spełnia następujące równanie: $pV^y = const$ gdzie $y = \frac{C_f - C_p}{C_f - C_v}$. Przyjmujemy przy tym, że molowe ciepło właściwe C_f dla procesu $f(T, V) = const$ jest stałą. Przez C_f, C_p, C_v oznaczyliśmy molowe ciepła właściwe przy stałych f, p, V odpowiednio. Wskazówka: przypominały tożsamość dla gazu doskonałego wykazaną w rozwiązaniu zadania T.4 :

$$\begin{aligned} DQ = dU + p dV &= \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV + p dV = \\ &= C_v dT + \left\{ \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right\} dV = \\ &= C_v dT + p dV \end{aligned}$$

gdź dla gazu doskonałego energia wewnętrzna nie zależy od objętości (a tylko od temperatury):

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = 0$$

T.11. Dowieść, że dla układów w których nie występuje praca nieobjętościowa ($\overline{D\overline{W}} = 0$) prowadziwe są wzory

$$U = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V, \quad \mathcal{H} = G - T \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p$$

T.12. Wykazać, że

$$U = \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta},$$

gdzie $\beta = 1/(k_B T)$.

T.13. Obliczyć zależność energii wewnętrznej sprężyny od jej wydłużenia x . Założyć, że rozciągana sprężyna nie zmienia swojej objętości (praca objętościowa zeruje się) i że spełnione jest prawo Hooke'a $\overline{D\overline{W}} = K(T) x dx$ gdzie $K(T)$ to stała sprężysta (zależna jedynie od temperatury sprężyny).

T.14. Mamy dwie funkcje $f(x, y)$ oraz $g(x, y)$. Jakobianem nazywamy wyznacznik:

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} \stackrel{\text{ozn}}{=} \begin{vmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial x} \\ \frac{\partial f}{\partial y} & \frac{\partial g}{\partial y} \end{vmatrix}$$

W oparciu o podstawowe własności wyznaczników pokazać, że

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, g)} = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_g, \quad \text{oraz} \quad \frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = \left\{ \frac{\partial(x, y)}{\partial(f, g)} \right\}^{-1}$$

gdzie funkcje odwrotne do f , g czyli $x = x(g, f)$, oraz $y = y(f, g)$ z założenia istnieją.

Uwaga: powyższe wzory w trywialny sposób uogólniają się na $n > 2$ funkcji i zmiennych.

T.15. Przyjmijmy, że mamy do czynienia z funkcjami złożonymi. Zmienne x , y w funkcjach $f(x, y)$, $g(x, y)$ są funkcjami zmiennych niezależnych u , v , tzn. $x = x(u, v)$, $y = y(u, v)$. Technika jacobianów wyprowadzić wzór

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \frac{\partial(f, g)}{\partial(u, v)}.$$

Jako szczególny przypadek powyższego udowodnić prosty wzór

$$\frac{\partial(T, \mathcal{H})}{\partial(p, S)} \frac{\partial(p, S)}{\partial(p, \mathcal{H})} = \frac{\partial(T, \mathcal{H})}{\partial(p, \mathcal{H})}.$$

T.16. Udowodnić, że

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} = \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, S)} = 1.$$

T.17. Pokazać, że

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S = \frac{T}{C_p} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$$

T.18. Pokazać, że zachodzi tożsamość

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = -1$$

lub nieco inaczej (ale równoważnie)

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = - \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p.$$

Za pomocą identycznej techniki uzasadnić analogiczne wzory:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_T = -1$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_T = -1$$

$$\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_p = -1$$

T.19. Niech C_p, C_V oznaczają pojemności cieplne (przy stałym ciśnieniu i objętości, odpowiednio). Wyrazić C_p i C_v za pomocą prostych wielkości pomiarowych, a mianowicie:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$$

współczynnika rozszerzalności cieplnej (przy stałym ciśnieniu), oraz współczynników ścisłości izotermicznej i adiabatycznej

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T, \quad \kappa_S = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S.$$

T.20. Pokazać, że

$$\left. \frac{\partial C_V}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right|_V$$

T.21. Pokazać, że

$$\left. \frac{\partial C_p}{\partial p} \right|_T = -T \left. \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right|_p$$

T.22. Za pomocą rozumowania podobnego jak to stosowane w rozwiązaniu zadania T.19 (etap III) dowieść, że stosunek adiabatycznej podatności magnetycznej χ_S do izotermicznej podatności χ_T dany jest stosunkiem pojemności cieplnych: C_M przy stałej magnetyzacji i C_H przy stałym polu magnetycznym. Przyjając, że w magnetykach pracę objętościową ($DW = -p dV$) można (w pierwszym przybliżeniu) zaniedbać.

Wskazówka: Po pierwsze przypominamy, że (w układzie jednostek SI) wektor indukcji magnetycznej jest równy sumie pola magnetycznego i magnetyzacji $\mathbf{B} = \mu_o (\mathbf{H} + \mathbf{m})$ gdzie μ_o jest przenikalnością magnetyczną próżni. Magnetyzacja m to nic innego jak tylko dipolowy moment magnetyczny na jednostkę objętości (próbki). Z rozważań elektrodynamiki teoretycznej wiadomo, że całkowita praca nieobjętościowa przy zmianie indukcji magnetycznej jest równa $\frac{1}{2} \int_V \mathbf{H} \cdot \mathbf{B} dV$. Praca ta składa się na wzrost energii samego pola magnetycznego (tak jak w samej próżni w przypadku nieobecności magnetyka) i na wzrost energii samego już tylko magnetyka przez zwiększenie jego magnetyzacji. Energia pola w próżni w obecnym przypadku nas nie interesuje natomiast do rozważań termodynamicznych musi wejść praca związana z namagnesowaniem próbki, która jak łatwo się przekonać na jednostkę objętości jest równa $\overline{DW} = \mathbf{H} \cdot d\mathbf{m} dV$. Natomiast infinitezymalna praca dla całej próbki w przypadku gdy pole magnetyczne i magnetyzacja są przestrzennie jednorodne (a więc gdy całkowanie po objętości jest trywialne) jest równa $\overline{DW} = \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}$ gdzie $\mathbf{M} = \mathbf{m} V$ jest całkowitą magnetyzacją próbki. Z tego

powodu różniczkowa postać I zasady (dla energii wewnętrznej) w obecnym przypadku będzie $dU = TdS + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}$.

T.23. *Proces Joule'a-Thompsona*. Wykazać, że dla rzeczywistego gazu proces rozprężenia od ciśnienia p_1 do p_2 w taki sposób, że entalpia \mathcal{H} jest stała, może powodować ochłodzenia gazu (metoda skraplania) lecz, że dla gazu doskonałego ochłodzenie jest niemożliwe. Zastosować wyniki rozważań także do gazu Van der Waalsa (znaleźć tzw. temperaturę inwersji).

T.24. Wykazać, że przy adiabatycznym rozmagnesowaniu paramagnetyka temperatura maleje (*jest to metoda otrzymywania bardzo niskich temperatur w okolicy zera bezwzględnego*). Przyjąć, że praca związana ze zmianą całkowitej magnetyzacji \mathbf{M} paramagnetyka przy danym zewnętrznym polu magnetycznym \mathbf{H} dana jest wzorem $\overline{dW} = \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}$. Założyć ponadto, że dla paramagnetyka zachodzi $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}V$ gdzie χ to podatność magnetyczna, która dla wysokich temperatur jest odwrotnie proporcjonalna do temperatury: $\chi = \text{const}/T$ (prawo Curie).

Dla uproszczenia rozważań przyjąć, że energia wewnętrzna U zależy tylko od temperatury T (paramagnetyk idealny) i zaniedbać pracę objętościową (tzn. zaniedbujemy wyrażenia typu $-p dV$).

T.25 Praca nieobjętościowa związana ze zwiększeniem polaryzacji w dielektryku jest $\overline{dW} = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}$ gdzie \mathbf{E} , \mathbf{P} to wektory pola elektrycznego i wektor całkowitej polaryzacji elektrycznej w dielektryku (dla próbki jednorodnej \mathbf{P} jest równy elektrycznemu momentowi dipolowemu na jednostkę objętości razy objętość).

Pokazać, że jeżeli w jakiejś substancji zaobserwowano jej polaryzację w wyniku ściskania to z praw termodynamiki fenomenologicznej wynika, że wprowadzenie tej samej substancji w pole elektryczne \mathbf{E} spowoduje jej mechaniczną deformację (tzw. efekt piezoelektryczny).

Uwaga: to zadanie jest przykładem zastosowania tzw. relacji krzyżowych, inaczej zwanych również równaniami Maxwella.

T.26. Przy rozciąganiu niektórych gatunków gumy okazuje się że jej entropia maleje w wyniku tego że rozciągane łańcuchy polimerów porządkują się i układają równolegle (a więc wzrasta porządek a maleje chaos w uporządkowaniu tych łańcuchów). Wykazać, że dla takiej gumy jej współczynnik rozszerzalności cieplnej jest ujemny. Zaniedbać pracę objętościową.

T.27. Dowieść, że entalpia swobodna Gibbsa - G układu złożonego z n_1 moli cząsteczek o potencjale chemicznym μ_1 (w tym układzie) i z n_2 moli cząsteczek o potencjale chemicznym μ_2 równana się $G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2$. Wskazówki: jednolitą temperaturę T i ciśnienie p panujące w całym układzie uznajemy za stałe i ustalone. G jest funkcją parametrów intensywnych: temperatury i ciśnienia i funkcją ekstensywną od n_1 , n_2 . Uwaga: w zadaniu tym ignorujemy efekty związane ze (ewentualną) skończonością układu, w szczególności

ignorujemy napięcie powierzchniowe i kształt powierzchni układu.

T.28. Mamy pojemnik numer 1 zawierający 100 gram wody o temperaturze $T_1 = 350$ K oraz pojemnik numer dwa z 100 gram wody o temperaturze $T_2 = 300$ K. Zawartość pojemnika numer 2 wlano do pierwszego pojemnika. Oblicz temperaturę mieszaniny. Pokaż, że proces mieszania był niedwracalny.

T.29. Mamy pojemnik numer jeden zawierający 100 gram wody o temperaturze $T_1 = 350$ K oraz pojemnik numer dwa z 100 gram wody o temperaturze $T_2 = 300$ K. W jaki sposób doprowadzić do wyrównania temperatur wody w obu pojemnikach jeżeli mamy to zrobić w taki sposób żeby był to proces odwracalny?

T.30. *Cykl Carnota*. Wylicz sprawność cyklu Carnota. Pokaż, że cykliczne silniki cieplne pracujące w sposób nieodwracalny mają niższą sprawność.

T.31. *Odwrrotny cykl Carnota*. Mamy dwa identyczne budynki. Jeden jest ogrzewany piecami elektrycznymi, drugi pompą ciepłą działającą w oparciu o odwrrotny cykl Carnota (pompa jest napędzana silnikiem elektrycznym). Który system jest bardziej oszczędny?. Dla ustalenia uwagi przyjmujemy, że budynki utrzymywane są w temperaturze $T_2 = 295$ K a temperatura na zewnątrz budynków jest $T_1 = 270$ K.

T.32. W bardzo dużym pokoju o temperaturze $T_p = 20^\circ\text{C}$ umieszczono 1000 g wody o takiej samej temperaturze. Oblicz minimalną ilość pracy potrzebnej do ochłodzenia tej wody do temperatury $T_k = 5^\circ\text{C}$. Pokój jest osłonięty adiabatycznie, jego pojemność cieplna (z założenia) jest bardzo duża tak, że możemy przyjąć że T_p jest cały czas stałe (w czasie chłodzenia wody). Uwagi: pokój traktujemy jako układ o nieskończonej pojemności cieplnej (a więc i o stałej temperaturze), który z wodą może jedynie wymieniać ciepło (nie rozpatrujemy pracy; ciśnienie przyjąć stałe; pojemność cieplną wody C przyjąć także jako stałą i wziąć z tablic fizycznych).

T.33. *Ogniwo koncentracyjne*. Jest to ogniwo dwukomorowe o komorach A oraz B. Elektrody srebrne A i B są zanurzone w roztworach AgNO_3 o różnych stężeniach (odpowiednio w komorze A i komorze B). W środku ogniwa, jako granica pomiędzy komorami A i B znajduje się ścianka porowata przepuszczalna dla jonów NO_3^- ale nieprzepuszczalna dla jonów srebra.

W pierwszym roztworze potencjał chemiczny jonów Ag^+ jest równy μ_A a w drugim jest równy μ_B - różnica ta wynika z różnych stężeń roztworów. Wykazać, że siła elektromotoryczna ogniwa \mathcal{E} dana jest wzorem $\mathcal{E} = |\mu_A - \mu_B|/\mathcal{F}$ gdzie \mathcal{F} to stała Faradaya.

T.34. Mamy dwukomorowe naczynie o częściach A i B rozdzielonych błoną półprzepuszczalną. W komorach znajduje się roztwór wodny glukozy o stężeniach odpowiednio c_A , c_B . Przyjmujemy, że $c_A > c_B$. Błona oddzielająca jest nieprzepuszczalna dla molekuł glukozy ale przepuszczalna dla molekuł H_2O . W takich warunkach następuje dufuzja wody przez błonę do ośrodka o

wyższym stężeniu glukozy. Dyfuzję tą można powstrzymać przez przyłożenie dodatkowego ciśnienia Δp w komorze A, tzn. ciśnienia osmotycznego. Wylicz w przybliżeniu Δp posługując się wyidealizowanym modelem w którym entalpię swobodną G roztworu wodnego n molekuł glukozy w N molekuł wody możemy zapisać jako $G(p, T, n, N) \approx G_0(p, T, N) + G_1(p, T, n, N)$ gdzie G_0 to entalpia swobodna czystej wody a część pochodząca od substancji rozpuszczonej daje się wyrazić jako $G_1 = n\alpha(p, T, N) + kT \ln(n!)$. Funkcja α jest nieznana, a Gibbsowski czynnik $kT \ln(n!)$ wprowadzony został ze względu na nierozróżnialność molekuł (porównaj z podobnymi rozważaniami przeprowadzonymi na gruncie fizyki statystycznej dla gazu doskonałego; wprowadzenie czynnika $kT \ln(n!)$ jest tam konieczne).

T.35. Mamy adiabatycznie odizolowane od wpływów zewnętrznych naczynie o objętości $2V$ przedzielone w połowie przegrodą. Lewa część naczynia napełniona jest gazem doskonałym o temperaturze T . Prawa część jest zupełnie pusta. Usuwamy szybko przegrodę - gaz napełnia teraz całe naczynie. Czy proces ten był odwracalny czy nieodwracalny ?

T.36. /1/ Oblicz o ile zmieni się temperatura topnienia lodu pod wpływem dodatkowego ciśnienia $\Delta p = 10^5$ Pa (dodatkowego, tzn. w stosunku do ciśnienia atmosferycznego). Potrzebne do konkretnych przeliczeń dane należy wziąć z tablic fizycznych. /2/ Korzystając z otrzymanych wyników oszacuj jakie jest położenie punktu potrójnego dla wody na diagramie (p, T) .

Wskazówka do /1/ (dotycząca warunków równowagi termodynamicznej): w punkcie p, T (ciśnienie i temperatura są ustalone) dwie różne fazy (tego samego składnika; w naszym wypadku wody) są w równowadze termodynamicznej jeżeli ich entalpie swobodne molowe (na jeden mol) są równe:

$$g_1(p, T) = g_2(p, T)$$

Uwagi: wskaźniki 1, 2 oznaczają odpowiednio pierwszą i drugą fazę; ponadto przypominamy sobie, że dla jednego tylko składnika entalpia swobodna na jeden mol i potencjał chemiczny (też na jeden mol) są identyczne.

Wskazówka do /2/: w punkcie potrójnym woda, lód i para nasycona wody współistnieją ze sobą w równowadze termodynamicznej. Zgodnie z regułą faz Gibbsa układ taki nie ma niezależnych stopni swobody, tzn. ciśnienie i temperaturą nie mogą się zmieniać ale są ściśle określone.

Na diagramie fazowym (p, T) mamy więc ten punkt potrójny z którego wychodzą trzy krzywe równowagi fazowej: krzywa równowagi woda - para nasycona, krzywa równowagi lód - para nasycona; krzywa równowagi woda - lód

(Zauważmy, że wzdłuż każdej z krzywych zmienia się tylko jedna zmienna - przykładowo ciśnienie, a temperatura jest wtedy już ściśle określoną funkcją ciśnienia).

Intuicyjnie zrozumieliśmy, że fakt doświadczalny, że ciśnienie pary nasyconej wody (w warunkach normalnych) jest bardzo małe w porównaniu z normalnym ciśnieniem atmosferycznym. W temperaturze zero stopni Celsjusza wynosi ono około 4.58 milimetrów słupa rtęci, co przekłada się na około 0.006×10^5 Pa. W dość sensownym przybliżeniu możemy więc powiedzieć, że ciśnienie w punkcie trójkrytycznym jest $p_{potr} \approx 0$. Pozostaje nam znalezienie temperatury T_{potr} . Jaka jest więc T_{potr} ?

T.37. Mamy dwie fazy (tego samego składnika) w równowadze termodynamicznej. Na diagramie (p, T) oddziela je krzywa przejścia fazowego. W odróżnieniu od poprzedniego zadania tym razem zakładamy, że jest to przejście fazowe II rodzaju. Jak na krzywej przejścia zmienia się ciśnienie przy zmianie temperatury? Wyliczyć pochodną dp/dT .

Wskazówki. Jak poprzednio tak i teraz dla ustalenia uwagi przyjmujemy, że mamy do czynienia z jednym molem substancji. W rozwiązaniu poprzedniego zadania rozważaliśmy przejścia fazowe I rodzaju, tzn. takie w których molowa entalpia swobodna Gibbsa g faz jest ciągła w przejściu fazowym. Praktycznie, regułę tą interpretowaliśmy w taki sposób, że dla 2-ch faz w równowadze definiowaliśmy osobno g_1 w fazie nr.1 i g_2 w fazie nr.2; w samym punkcie przejścia (przy ustalonych ciśnieniu i temperaturze) mieliśmy $g_1 = g_2$. Wzięte razem g_1 i g_2 plus warunek $g_1 = g_2$ definiują jedną ciągłą funkcję g . Natomiast pochodne g w punkcie przejścia fazowego na ogół były nieciągłe (doznawały skoku).

Przejście fazowe II rodzaju (według terminologii wprowadzonej przez Paula Ehrenfesta na początku XX wieku) jest to takie przejście w którym nie tylko mamy do czynienia z ciągłą funkcją g ale dodatkowo także jej pierwsze pochodne cząstkowe są także ciągłe. Natomiast drugie pochodne są na ogół nieciągłe.

Tak więc w punkcie przejścia fazowego II rodzaju (p, T) ustalone pochodne

$$\frac{\partial g}{\partial T} = s, \quad \text{oraz} \quad \frac{\partial g}{\partial p} = v$$

są ciągłe. Innymi słowy ciągłe są nie tylko g ale także entropia molowa s i objętość molowa v . (Uwaga: układ może być opisywany przez większą liczbę zmiennych, np. w magnetykach dodatkowo trzeba rozważać pole magnetyczne i magnetyzację próbki; w takich sytuacjach nasze rozważania należy w prosty sposób uogólnić na większą liczbę zmiennych).

T.38. Wiadomo jest, że warunkiem współistnienia dwóch faz tego samego składnika (np. pary nasyconej i cieczy dla H_2O) przy ustalonych $p_{wsp}(T)$ – ciśnieniu i temperaturze T jest równość molowych entalpii swobodnych $g_0(p_{wsp}(T), T) = g_1(p_{wsp}(T), T)$ gdzie dla pary przyjęliśmy oznakowanie indeksem 0 a dla cieczy indeksem 1. Ciśnienie $p_{wsp}(T)$ zależy od temperatury

T (jest ściśle określone). Tak dzieje się dla systemów makroskopowych. Odstępstwa dla tej reguły pojawiają się dla bardzo małych układów. W szczególności jeżeli rozważymy parę i kondensującą mikroskopową kropelkę, wtedy musimy wziąć pod uwagę wpływ efektów powierzchniowych związanych ze skończonymi rozmiarami kropelki - a dokładniej mówiąc z jej napięciem powierzchniowym. (Pamiętamy znany fakt z fizyki doświadczalnej, że napięcie powierzchniowe prowadzi do takich zjawisk jak zjawisko włoskowatości - a konkretnie do powstawania dodatkowego ciśnienia pod zakrzywioną powierzchnią menisku cieczy). Należy więc podejrzewać, że warunki kondensacji pary wodnej w przypadku mikroskopowych kropelek wody powinny być zmodyfikowane. Znaleźć te warunki (i przedyskutować ich konsekwencje) przy założeniu że dla kropelki cieczy jej entalpię swobodną Gibbsa można wyrazić w sposób ogólny jako $G_1(p_1, T_1) = n_1 g_1(p_1, T_1) + \gamma (4\pi R^2)$ gdzie g_1 jest molową entalpią swobodną dla nieskończonego układu (tzn. takiego w którym efekty powierzchniowe w stosunku do efektów związanych z objętością układu są zaniedbywalnie małe), n_1 jest liczbą moli H_2O zawartych w kropelce, $\gamma(T_1)$ jest współczynnikiem napięcia powierzchniowego, $4\pi R^2$ jest powierzchnią kropelki a $\gamma 4\pi R^2$ jest przyczynkiem od napięcia powierzchniowego do energii swobodnej cieczy.

W zadaniu przyjąć, że temperatura T i ciśnienie pary p (z założenia bliskie $p_{wsp}(T)$) są kontrolowane i cały czas stałe, tzn. $T_0 \stackrel{ozn}{=} T = const$, oraz $p_0 \stackrel{ozn}{=} p = const \approx p_{wsp}(T)$.

T.39. Jak wiadomo, wieloskładnikowy i wielofazowy układ znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej jeżeli: /i/ temperatura T i ciśnienie p dla wszystkich składników i faz są identyczne; /ii/ potencjały chemiczne różnych faz są identyczne dla każdego ze składników osobno.

Układ taki został wprowadzony w silne, przestrzennie zmienne pole potencjału $\Theta(\mathbf{r})$. Jak zmienią się warunki równowagi termodynamicznej ?

T.40. Gaz doskonały (masa pojedynczej cząsteczki jest znana - m_0) wprowadzono : /i/ w pole grawitacyjne o (uproszczonym) potencjale $\Theta(z) = g z$ gdzie z mierzy wysokość (nad poziomem ziemi) a g jest znaną stałą przyspieszenia grawitacyjnego; /ii/ do ultrawirówki, o ustalonej liczbie obrotów na sekundę (przyjmujemy, że znamy częstość kołową ω).

Podaj (w obu przypadkach) jak zmienia się ciśnienie tego gazu (zależność przestrzenna).

Wskazówki: Przyjmujemy, że w obu przypadkach ustala się równowaga termodynamiczna. W szczególności oznacza to, że w punkcie /ii/ gaz jako całość obraca się z częstością ω . Ponadto należy posłużyć się wynikiem poprzedniego zadania. Dla uproszczenia podajemy jak wygląda potencjał

chemiczny gazu doskonałego:

$$\mu = k_B T \ln(\rho \lambda_T^3), \quad \text{gdzie} \quad \lambda_T = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_0 k_B T} \right)^{1/2}$$

Symbol ρ jest tutaj gęstością gazu (liczba drobin gazu na jednostkę objętości) a λ_T jest tzw. termiczną długością fali (kwantowomechaniczna miara rozciągłości funkcji falowej stowarzyszonej z pojedynczą cząsteczką gazu). Ostatni wzór wyprowadza się metodami mechaniki statystycznej i mechaniki kwantowej. Na gruncie termodynamiki fenomenologicznej można tylko podać jak μ zależy od gęstości gazu i jak (jakościowo) zależy od temperatury.

Rozwiązania zadań z termodynamiki fenomenologicznej

T.1. Praca sprężania W dana jest wzorem

$$W = \int DW = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

gdzie p jest funkcją objętości V zależną od drogi procesu.

Dla trywialnego przypadku /a/ mamy brak zmiany objętości $V_1 = V_2$ a więc praca zeruje się tożsamościowo.

Dla procesu izobarycznego /b/ ciśnienie jest stałe więc $W = -p(V_2 - V_1)$.

Dla procesu izotermicznego T jest stałe więc z równania stanu $pV = RT$ wyliczamy $p = RT/V$ podstawiamy do całki i otrzymujemy

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = -RT \ln(V) \Big|_{V_1}^{V_2} = RT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

W końcu dla procesu adiabatycznego mamy $pV^\kappa = \text{const}$, gdzie $\kappa = C_p/C_V > 1$ lub równoważnie $p = p_1(V_1/V)^\kappa$ gdzie p_1 to ciśnienie panujące w gazie na początku procesu. Jeśli tak to

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_1 \left(\frac{V_1}{V} \right)^\kappa dV = -p_1 \frac{(V_1)^\kappa}{-\kappa + 1} (V^{-\kappa+1}) \Big|_{V_1}^{V_2} = -p_1 \frac{(V_1)^\kappa}{-\kappa + 1} \left(V_2^{-\kappa+1} - V_1^{-\kappa+1} \right).$$

T.2. Dla gazu doskonałego mamy

$$DQ = nC_V dT + p dV = nC_V dT + \frac{nRT}{V} dV.$$

Powyższa forma nie jest różniczką zupełną gdyż:

$$n \frac{\partial C_V}{\partial V} = 0 \neq \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{V} \right) = \frac{nR}{V}.$$

Jeżeli jednak podzielimy formę stronami przez T

$$\frac{DQ}{T} = n \left(C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right)$$

to DQ/T jest już różniczką zupełną, co możemy natychmiast sprawdzić

$$n \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{C_V}{T} \right) = n \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{R}{V} \right)$$

Czynnik całkujący to oczywiście $1/T$. Istnieje więc pewna funkcja S taka, że $dS = DQ/T$. Mianowicie (dla C_V nie zależącego ani od V ani od T) $\Delta S = S - S_0 = nC_V \ln(T/T_0) + nR \ln(V/V_0)$ gdzie S_0 , T_0 , V_0 to oznaczenia odpowiadające warunkom początkowym (dowolnie wybranemu stanowi referencyjnemu).

T.3.

$$DQ = n_1 C_V^{(1)} dT_1 + p dV_1 + n_2 C_V^{(2)} dT_2 + p dV_2$$

gdzie obie molowe pojemności cieplne są stałymi. Korzystamy z równań stanu $pV_1 = n_1 RT_1$ oraz $pV_2 = n_2 RT_2$ aby wyrazić dV_1 i dV_2 za pomocą dT_1 , dT_2 oraz dp i dostajemy

$$DQ = n_1 \left(C_V^{(1)} + R \right) dT_1 + n_2 \left(C_V^{(2)} + R \right) dT_2 - R \frac{n_1 T_1 + n_2 T_2}{p} dp$$

Warunek istnienia czynnika całkującego $\mathbf{Y} \cdot \text{rot}(\mathbf{Y}) = 0$, gdzie $Y_1 = n_1(C_V^{(1)} + R)$, $Y_2 = n_2(C_V^{(2)} + R)$, $Y_3 = -R(n_1 T_1 + n_2 T_2)/p$ jest możliwy do spełnienia gdy $C_V^{(1)} = C_V^{(2)}$. Zatem czynnik całkujący istnieje jedynie wtedy gdy gazy mają jednakowe molowe pojemności cieplne. Załóżmy, że jest tak istotnie, tzn, że $C_V^{(1)} = C_V^{(2)} = C_V$. Wtedy

$$DQ = (C_V + R)(n_1 dT_1 + n_2 dT_2) - R \frac{n_1 T_1 + n_2 T_2}{p} dp = \frac{n_1 T_1 + n_2 T_2}{n_1 + n_2} dS$$

gdzie

$$S = (n_1 + n_2) \left((C_V + R) \ln(n_1 T_1 + n_2 T_2) - R \ln(p) \right) + \text{const.}$$

Czynnikiem całkującym jest $1/\lambda$ gdzie

$$\lambda = \frac{n_1 T_1 + n_2 T_2}{n_1 + n_2},$$

jest średnią ważoną temperatur podukładów. Zgodnie z II zasadą termodynamiki λ odgrywa formalnie rolę temperatury dla całego układu. Oczywiście termometr umieszczony w części numer 1 wykaże temperaturę T_1 a termometr umieszczony w części numer 2 wykaże temperaturę T_2 . To, że λ nie jest temperaturą w zwykłym sensie związane jest z istnieniem w układzie przegrody adiabatycznej (nieprzepuszczającej ciepła).

T.4. Dla pojemności cieplnej molowej przy stałej objętości mamy

$$C_V = \frac{DQ|_V}{dT} = \frac{\partial U}{\partial T}|_V$$

gdzie DQ oraz U odnosi się do jednego mola substancji. Analogicznie dla $p = \text{const}$

$$C_p = \frac{DQ|_p}{dT} = \frac{\partial(U + pV)}{\partial T}|_p = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}|_p$$

gdzie \mathcal{H} oznacza entalpię dla jednego mola substancji.

W przypadku procesu kwazistatycznego, dla układu opisywanego przez zmienne niezależne T oraz V (ciśnienie p jest wyznaczone przez równanie stanu) mamy więc

$$\begin{aligned} DQ = dU + p dV &= \frac{\partial U}{\partial T}|_V dT + \frac{\partial U}{\partial V}|_V dV + p dV = \\ &= C_V dT + \left\{ \frac{\partial U}{\partial V}|_T + p \right\} dV \end{aligned}$$

Jeżeli ustalimy ciśnienie $p = \text{const}$ to otrzymamy stąd

$$(DQ)_p = C_V (dT)_p + \left\{ \frac{\partial U}{\partial V}|_T + p \right\} (dV)_p$$

Dzieląc stronami przez $(dV)_p$ dostaniemy szukaną formułę

$$C_p = C_V + \left\{ \frac{\partial U}{\partial V}|_T + p \right\} \frac{\partial V}{\partial T}|_p$$

Dla gazu doskonałego energia wewnętrzna zależy tylko od temperatury (a nie zależy od objętości). Doświadczalnie fakt ten wynika z doświadczenia Joule'a. Mianowicie rozprężając bardzo rozrzedzony gaz (który dosyć dobrze stosuje się do równania stanu gazu doskonałego a więc w przybliżeniu może być uważany za gaz doskonały) bez wykonania pracy i w warunkach doskonałej izolacji cieplnej znajdujemy, że temperatura T gazu po rozprężeniu jest

taka sama jak przed rozprężeniem. Oczywiście objętość V uległa zmianie. Z I zasady termodynamiki wnioskujemy ponadto, że energia wewnętrzna nie uległa zmianie gdyż $dU = DQ - DW = 0 - 0$. Stąd wniosek, że U nie zależy od objętości czyli, że $(\partial U/\partial V)_T = 0$. Tak więc dla jednego mola gazu doskonałego mamy

$$C_p = C_V + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = C_V + R.$$

Pochodną $(\partial V/\partial T)_p$ w ostatnim wzorze wyliczyliśmy posługując się równaniem stanu $pV = RT$, czyli różniczkując $V = RT/p$ po T przy ustalonym ciśnieniu p .

T.5. Z pierwszej zasady termodynamiki mamy:

$$DQ = T dS = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV + p dV = C_V dT + \left[\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right] dV$$

gdzie założyliśmy, że nie mamy pracy nieobjętościowej. Wzór ten przepisujemy w postaci $dS = \dots$ i zauważamy, że jeśli dS jest różniczką zupełną to mamy równość mieszanych pochodnych (drugiego rzędu):

$$\left. \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{C_V}{T} \right) \right|_T = \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + \frac{p}{T} \right) \right|_V.$$

Wykonujemy różniczkowanie po prawej stronie wzoru, upraszczamy takie same wyrazy które występują po prawej i lewej stronie i ostatecznie uzyskujemy szukany wzór tzn:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p.$$

Dla 1 mola gazu doskonałego mamy $pV = RT$ skąd wynika, że $T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = TR/V = p$ a stąd ostatecznie wynika, że dla gazu doskonałego $\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = 0$ a więc U nie zależy od objętości. Dla gazu Van der Waalsa mamy inne równanie stanu: $(p + a/V^2)(V - b) = RT$ gdzie a, b to stałe (zależne od rodzaju gazu). Wyliczamy stąd p , różniczkujemy po T i ostatecznie znajdujemy, że U zależy od objętości gdyż $\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = a/V^2 \neq 0$.

Część druga zadania jest bardzo prosta. Startujemy znów z równania

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p.$$

Lewa strona (na mocy założenia $U = Vu$) jest równa u . Prawa strona na mocy założenia, że $p = u/3$ jest równa $\frac{1}{3}Tdu/dT - p = \frac{1}{3}(Tdu/dT - u)$ a więc po uproszczeniach otrzymujemy relację

$$T \frac{du}{dT} = 4u$$

która po scałkowaniu daje $\ln(u) = 4 \ln(T) + \text{const}$ a więc

$$u = CT^4$$

gdzie C jest jakąś (nieznaną) stałą.

T.6. Z pierwszej zasady termodynamiki $DQ = dU + p dV$ i przyjmując, że zmiennymi niezależnymi są (p, T) mamy:

$$DQ = TdS = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \Big|_p + p \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \right] dT + \left[\frac{\partial U}{\partial p} \Big|_T + p \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T \right] dp$$

gdzie założyliśmy, że praca nieobjętościowa nie występuje.

Wzór na DQ przepisujemy następnie w postaci $dS = \dots$ i zauważamy, że jeśli dS jest różniczką zupełną to mamy równość mieszanych pochodnych (drugiego rzędu):

$$\frac{\partial}{\partial p} \left[\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_p + \frac{p}{T} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial p} \Big|_T + \frac{p}{T} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T \right].$$

Wykonujemy różniczkowanie prawej i lewej strony powyższego wzoru, zauważając jednocześnie (dosyć trywialny ale istotny dla niniejszego zadania fakt), że zgodnie z naszym doбором zmiennych niezależnych mamy $\frac{\partial T}{\partial p} \equiv 0$, następnie upraszczamy takie same wyrazy, które występują po prawej i lewej stronie i ostatecznie uzyskujemy pierwszy z szukanych wzorów, tzn:

$$\frac{\partial U}{\partial p} \Big|_T = -T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p - p \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T$$

Podstawiamy ten wzór ponownie do startowego wyrażenia na DQ (patrz początek rozwiązania), zauważamy ponadto, że przy ustalonym p mamy

$$DQ \Big|_p = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \Big|_p + p \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \right] dT = C_p dT \Big|_p$$

skąd ostatecznie otrzymujemy drugi z szukanych wzorów:

$$DQ = C_p dT - T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p dp$$

T.7. /1/ W warunkach stałego ciśnienia zmiana entalpii przy kwazistatycznej przemianie równa jest ciepłu (pobranemu lub oddanemu przez układ). Ciepło to składa się na ciepło ogrzania wody do wrzenia oraz ciepło parowania. Tak więc

$$\Delta\mathcal{H} = \int_{298}^{373} c_p dT + Q(p = 1 \text{ bar}, T = 373 \text{ K}) \approx 46.31 \text{ kJ/mol.}$$

/2/ Podana w tablicach $\Delta_{vap}\mathcal{H}$ (dla temperatury 25°C i ciśnienia $p = 1 \text{ bar}$) jest $43.99 \text{ J/(mol} \cdot \text{deg)}$ czyli jest różna od otrzymanej powyżej (punkt /1/) wartości 46.31 kJ/mol . Odnosi się jednak do całkiem innego procesu a mianowicie do przeprowadzenia 1 mola wody (w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 1 bara) w parę nasyconą będącą w równowadze termodynamicznej z wodą. Taka para nasycona ma także temperaturę 25°C ale ciśnienie pary (zgodnie z tablicami) wynosi ok. 23 mm Hg (czyli 3167 Pa) czyli jest dużo mniejsze od normalnego ciśnienia 1 bara (10^5 Pa).

T.8. Szukana entalpia tworzenia dane jest formalnie wzorem

$$\Delta\mathcal{H}_{f,298}^\circ(\text{CH}_4(\text{gaz}), T = 298 \text{ K}, p = 1 \text{ bar}) \stackrel{\text{ozn}}{=} \mathcal{H}(1 \text{ mol CH}_4(\text{gaz}), \dots) - \mathcal{H}(1 \text{ mol (grafit)}, \dots) - \mathcal{H}(2 \text{ mole H}_2(\text{gaz}), \dots).$$

Tą właśnie entalpię chcemy obliczyć. Droga procesu jest nieistotna gdyż zmiana entalpii (jako funkcji termodynamicznej) jest zależna jedynie od stanów początkowego i końcowego reakcji a więc zupełnie nie zależy od drogi po jakiej był poprowadzony proces.

Przypominamy dane z tematu zadania dla trzech (innych) reakcji. Zapisujemy je skrótowo podając cyfrowo liczbę moli i opuszczając inne informacje (tzn. te, że temperatura wynosi 25°C a ciśnienie 1 bar)

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(1 \text{ H}_2\text{O}(\text{ciecz})) - \mathcal{H}(0.5 \text{ O}_2(\text{gaz})) - \mathcal{H}(1 \text{ H}_2(\text{gaz})) &= -285.8 \text{ kJ} \\ \mathcal{H}(1 \text{ CO}_2(\text{gaz})) - \mathcal{H}(1 \text{ O}_2(\text{gaz})) - \mathcal{H}(1 \text{ C}(\text{grafit})) &= -393.5 \text{ kJ} \\ \mathcal{H}(1 \text{ CO}_2(\text{gaz})) + \mathcal{H}(2 \text{ H}_2\text{O}(\text{ciecz})) - \mathcal{H}(2 \text{ O}_2(\text{gaz})) - \mathcal{H}(1 \text{ CH}_4(\text{gaz})) &= -890.4 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Konkretne zastosowanie prawa Hessa (w naszym przypadku) polega na dodawaniu stronami powyższych równości tak aby nieinteresujące nas entalpie (dwutlenku węgla, wody itp.) uprościły się a pozostała jedynie szukana entalpia tworzenia metanu.

Możemy to zrobić w sposób następujący. Pierwsze równanie mnożymy stronami przez +2, drugie przez +1, trzecie przez -1. Dodajemy osobno lewe strony, osobno prawe strony, co po prostych uproszczeniach daje ostatecznie

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(1 \text{ CH}_4(\text{gaz})) - \mathcal{H}(1 \text{ C}(\text{grafit})) - \mathcal{H}(2 \text{ H}_2(\text{gaz})) &= \\ (-2 \times 285.8 - 293.5 + 890.4) \text{ kJ} &= -74.7 \text{ kJ} \end{aligned}$$

T.9. Ze wzoru na zmianę entropii w procesie kwazistatycznym przy przepływie ciepła i przy warunku ustalonego ciśnienia $(DQ)_p = T(dS)_p$ dzieląc stronami przez dT otrzymujemy

$$\left. \frac{DQ}{dT} \right|_p = C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p$$

Zupełnie identyczną techniką dowodzimy analogiczny wzór

$$\left. \frac{DQ}{dT} \right|_V = C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V$$

T.10. Dla procesu adiabatycznego kwazistatycznego w gazie doskonałym mamy $DQ = 0 = dU + p dV = C_V dT + p dV$ (gdyż U zależy tylko od temperatury, a nie zależy od objętości).

Przyjmijmy teraz, że mamy do czynienia z 1 molem gazu (C_V oznacza więc pojemność cieplną molową). Korzystając z równania stanu gazu doskonałego $pV = RT$ piszemy

$$C_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0, \quad \text{czyli} \quad \frac{C_V}{R} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V}.$$

jest to równanie o rozdzielonych zmiennych. Rozwiązanie ma postać

$$\frac{C_V}{R} \ln(T) = -\ln(V) + \text{const.}$$

Otrzymujemy więc

$$\ln \left(T^{\frac{C_V}{C_p - C_V}} V \right) = \text{const}, \quad \text{czyli} \quad TV^{\frac{C_p - C_V}{C_V}} = \text{const}$$

gdzie skorzystaliśmy ze wzoru Mayera dla gazu doskonałego $C_p - C_V = R$.

Jeżeli wolimy sformułować równanie adiabaty nie za pomocą zmiennych niezależnych T, V ale za pomocą T, p to możemy za temperaturę podstawić $T = pV/R$ i uzyskamy

$$pV^{\left(\frac{C_p}{C_V}\right)} = \text{const.}$$

T.10bis. Ciepło molowe C_f dane jest wzorem $C_f = DQ/dT|_f$. Wykorzystując wskazówkę podaną w temacie zadania oraz równanie stanu gazu doskonałego (dla jednego mola) czyli $p = RT/V$ możemy napisać:

$$C_f - C_V = p \left. \frac{dV}{dT} \right|_f$$

lub równoważnie (rozdzielając zmienne):

$$\frac{dT_f}{T} = \frac{R}{C_f - C_V} \frac{dV_f}{V} = \frac{C_p - C_V}{C_f - C_V} \frac{dV_f}{V}.$$

Ostatnie równanie możemy scałkować. Jest to szczególnie łatwe w przypadku gdyby okazało się, że C_f jest stałą (a więc nie zależy od V i/lub T). Wtedy, całkując otrzymujemy

$$\ln(T) = w \ln(V) + const$$

gdzie

$$w \stackrel{ozn}{=} \frac{C_p - C_V}{C_f - C_V}.$$

Równoważnie możemy napisać $T/V^w = const$ lub eliminując T (znów za pomocą równania stanu - $pV = RT$) otrzymamy równanie $pV^{1-w} = pV^y = const$ gdzie $y = 1 - w = (C_f - C_p)/(C_f - C_V)$.

Zauważmy, że pojemności cieplne C_V, C_p są stałymi ale C_f wcale stałą nie musi być. Przykładowo: dla szczególnego przypadku gdy mamy $f(T, V) = \frac{V}{AT+BT^3} = const$ wtedy C_f nie jest stałą tylko funkcją temperatury. Natomiast dla innego szczególnego przypadku $f(T, V) = \frac{V}{DT^3} = const$ ciepło molowe C_f jest stałe (A, B, D to pewne ustalone stałe).

T.11. Ze wzorów $dF = -S dT - p dV$ i $dG = -S dT + V dp$ (dla $\overline{DW} = 0$) mamy:

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -S$$

Wstawiamy wyliczone S do definicji energii swobodnej $F = U - TS$ i do definicji entalpii swobodnej $G = U - TS + pV = \mathcal{H} - TS$ co kończy dowód.

T.12. Różniczkujemy

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} \right|_V &= F + \beta \left. \frac{\partial F}{\partial \beta} \right|_V = F + \beta \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V \frac{\partial T}{\partial \beta} = \\ &F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = F + TS = U \end{aligned}$$

gdzie wykorzystaliśmy tożsamość (patrz zadanie T.11) $S = -(\partial F/\partial T)_V$

T.13. Przypominamy, że (na mocy założeń poczynionych w temacie zadania) zaniedbujemy pracę objętościową $DW = -pdV$. Energii wewnętrznej U nie możemy obliczyć bezpośrednio korzystając z I zasady

$$dU = S dT + \overline{DW} = S dT + K(T) x dx$$

gdyż nie wiemy jaka jest zależność entropii S od temperatury i od x – wydłużenia sprężyny. Natomiast gdybyśmy znali energię wewnętrzną sprężyny przy zerowym naciągu, tzn. $U(0, T)$ to możemy obliczyć $U(x, T)$ dla niezerowego naciągu. W tym celu posłużymy się inną (bardziej przydatną w obecnej sytuacji) funkcją termodynamiczną – energią swobodną F . Rozważmy proces kwazistatycznego izotermicznego rozciągnięcia sprężyny od $x = 0$ do końcowego x . W takim procesie mamy $dF = \overline{D\dot{W}}$. Całkując stronami uzyskujemy przyrost energii swobodnej F :

$$\Delta F = F(x, T) - F(0, T) = \int_0^x K(T) x \, dx = \frac{1}{2} K(T) x^2$$

Następnie posłużymy się tożsamością $U = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_x$ (tożsamość tą wyprowadzamy absolutnie identycznie jak analogiczną tożsamość na U z tematu zadania T.11). Wstawimy uzyskany przed chwilą wzór na przyrost ΔF . Ostatecznie

$$\Delta U = U(x, T) - U(0, T) = \Delta F - T \left. \frac{\partial(\Delta F)}{\partial T} \right|_x = \frac{1}{2} K(T) x^2 - \frac{1}{2} T \frac{dK}{dT} x^2$$

T.14. Pierwszą tożsamość otrzymujemy automatycznie wyliczając jacobianowy wyznacznik i zauważając, że $(\partial g / \partial x)|_g = 0$.

W celu udowodnienia drugiej tożsamości pomnóżmy wyznaczniki

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial x} \\ \frac{\partial f}{\partial y} & \frac{\partial g}{\partial y} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial f} & \frac{\partial y}{\partial f} \\ \frac{\partial x}{\partial g} & \frac{\partial y}{\partial g} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}$$

gdzie

$$\begin{aligned} a_{11} &= \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial f} + \frac{\partial g}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial g} = \frac{\partial x}{\partial x} = 1 \\ a_{12} &= \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial y}{\partial f} + \frac{\partial g}{\partial x} \frac{\partial y}{\partial g} = \frac{\partial y}{\partial x} = 0 \end{aligned}$$

Podobnie $a_{21} = 0$ i $a_{22} = 1$.

T.15. Wystarczy pomnożyć wyznaczniki (lewa strona wzoru; podobnie jak to robiliśmy w rozwiązaniu zadania T.14) i skorzystać ze wzoru na pochodną funkcji złożonej:

$$\frac{\partial f}{\partial u} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial u} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial u}$$

T.16. Startujemy z I zasady w sformułowaniu $dU = T \, dS - p \, dV$. Z faktu, że dU jest różniczką zupełną wynika między innymi równość pochodnych

mieszanych drugiego rzędu:

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = -\frac{\partial(p, V)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(p, V)}{\partial(V, S)}$$

Założmy, że

$$\frac{\partial(p, V)}{\partial(V, S)} \neq 0.$$

Dzielimy dwa jakobiany i stosujemy twierdzenie o odwrotności jakobianu (patrz zadanie T.14)

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} : \frac{\partial(p, V)}{\partial(V, S)} = 1 = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(p, V)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)}$$

co kończy dowód.

T.17. Zastosujemy wzór na mnożenie Jakobianów (oraz wzór z zadania T.9)

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} \frac{\partial(p, V)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, S)} = 1 \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_p = \frac{T}{C_p} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$$

T.18. Znów stosujemy (poznane w poprzednich zadaniach) wzory dla jakobianów:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T &= \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(V, p)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)} = -\frac{\partial(T, p)}{\partial(V, p)} \frac{\partial(V, p)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)} = \\ &= -\frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, p)} = -\frac{\partial(T, p)}{\partial(T, p)} = -1 \end{aligned}$$

Pozostałe wzory dowodzimy za pomocą identycznej techniki.

T.19. Wyprowadzenie jest dosyć długie.

Etap I. Przepominamy sobie jedno ze sformułowań I zasady termodynamiki (słuszne w przypadku gdy mamy do czynienia jedynie z pracą objętościową; patrz rozwiązanie do zadania T.4): $DQ = T dS = C_V dT + \left[\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right] dV$ oraz wzór udowodniony w zadaniu T.5, tzn. $\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p$. Dla procesu adiabatycznego (zakładamy więc, że $dS = 0$, $S = \text{const}$) automatycznie otrzymujemy stąd wzór dla pojemności cieplnej:

$$C_V = -T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_S$$

Etap II. Analogicznie wyprowadzamy wzór na pojemność cieplną przy stałym ciśnieniu C_p :

$$C_p = T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_S$$

Technika wyprowadzenia jest taka sama tyle, że startujemy z nieco innego sformułowania I zasady, a mianowicie z $DQ = T dS = C_p dT - T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dp$

Etap III. Z powyższych wzorów dla stosunku C_p/C_V otrzymujemy

$$\frac{C_p}{C_V} = -\frac{\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_S}{\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_S} = -\frac{\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p}{\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V} \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_S = \frac{\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T}{\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$$

gdzie zastosowaliśmy tożsamości jacobianowe

$$\frac{\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_S}{\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_S} = \frac{\partial(p, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, S)} = \left(\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S \right)^{-1} =$$

oraz

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

Etap IV

Stosując wzory z zadań T.4. i T.5. otrzymujemy

$$C_p = C_V + \left[\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right] \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V}{\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p}$$

i dalej stosując tożsamość T.18. do ilorazu z prawej strony otrzymanej równości (a także wzory definicyjne dla α i κ_T) otrzymujemy

$$C_p - C_V = -T \left[\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right]^2 \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$$

Etap V. Pozostaje nam tylko jeszcze skorzystać ze wzorów jakie otrzymaliśmy na $C_p - C_V$ oraz na C_p/C_V i rozwiązać je traktując C_p oraz C_V jako niewiadome. Końcowy rezultat to wzory

$$C_p = \frac{TV\alpha^2}{(\kappa_T - \kappa_S)}, \quad C_V = \frac{TV\alpha^2\kappa_S}{(\kappa_T - \kappa_S)\kappa_T}$$

T.20. Korzystając z równości pochodnych mieszanych drugiego rzędu rozpisujemy lewą stronę równości:

$$\left. \frac{\partial C_V}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial}{\partial V} \left\{ \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \right\} \right|_T = T \left. \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \right\} \right|_V = T \left. \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \left. \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} \right\} \right|_V = \dots$$

Ponieważ z I zasady dla energii swobodnej $dF = -S dT - p dV$ wynika równość

$$-\frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} = -\frac{\partial(p, V)}{\partial(T, V)}$$

więc po podstawieniu mamy ostatecznie

$$\dots = T \left. \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \left. \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, V)} \right\} \right|_V = T \left. \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right|_V$$

co kończy dowód.

T.21. Z zadania T.9. wiemy, że $(\partial S / \partial T)|_p = C_p / T$. Wiemy też że rozpatrując wzór $dU = T dS - p dV$ u równość pochodnych mieszanych drugiego rzędu mamy

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = - \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V \equiv \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$$

a więc także

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_S = - \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_V.$$

Tak więc

$$\left. \frac{(C_p/T)}{\partial p} \right|_T = \frac{\partial}{\partial p} \left(\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right) \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right) \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(- \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right) \right)$$

co było do okazania.

T.22. W zadaniu T.19. rozważaliśmy prosty układ dla którego energia wewnętrzna w myśl I zasady spełniała relację $dU = T dS - p dV$. Obecnie (dla magnetyka, i bez pracy objętościowej) będziemy mieli $dU = T dS + H dM$. Formalna analogia jest oczywista. Nasze rozważania teoretyczne prezentowane przy rozwiązywaniu (zadania T.19) możemy zastosować bez zmian do obecnego przypadku jeżeli tylko wykonamy formalną zamianę zmiennych: $V \rightarrow M$ oraz jednocześnie $p \rightarrow (-H)$. Jedynym dodatkowym założeniem jest tutaj równoległość wektorów \mathbf{H} i \mathbf{M} co pozwala przejść w iloczynie skalarnym od wektorów do iloczynu długości wektorów: $\overline{D\mathbf{W}} = \mathbf{H} \cdot \mathbf{M} = H dM$. Tak więc nasze wyprowadzenie nie stosuje się do przypadku anizotropowych kryształów magnetycznych, gdzie wektory \mathbf{H} i \mathbf{M} nie zawsze są równoległe i gdzie koniecznym jest wprowadzenie tensorów podatności.

T.23. Mamy dwa adiabatycznie osłonięte (od otoczenia) zbiorniki gazu. W pierwszym ciśnienie, objętość, temperatura wynoszą odpowiednio V_1, p_1, T_1 a w drugim V_2, p_2, T_2 . Zakładamy, że p_1 oraz osobno p_2 są stałe przez cały czas trwania procesu. Proces przepływu gazu ze zbiornika numer jeden do zbiornika numer dwa, przez przegrodę porowatą (bez wykonywania pracy w samej przegrodzie) jest procesem izoentalpowym.

Dowód:

przy przejściu pewnej infinitezymalnej ilości gazu z 1 do 2 nastąpi zmiana energii wewnętrznej całości. Proces jest adiabatyczny więc $dU - DW = DQ = 0$. Dla skończonych wartości przepływu będziemy więc mieli $\Delta U = \Delta U_2 - \Delta U_1 = p_2 \Delta V_2 + p_1 \Delta V_1$ czyli $\Delta(U_2 + p_2 V_2) = \Delta(U_1 + p_1 V_1)$ a więc udowodniliśmy izoentalpowość.

Jeżeli teraz chcemy znaleźć ewentualną zmianę temperatury gazu przy izoentalpowym rozprężeniu to powinniśmy wyliczyć pochodną cząstkową $(\partial T / \partial p)_{\mathcal{H}}$:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{\mathcal{H}} = \frac{\partial(T, \mathcal{H})}{\partial(p, \mathcal{H})} = \frac{\partial(T, \mathcal{H})}{\partial(p, S)} \frac{\partial(p, S)}{\partial(p, \mathcal{H})} = \left\{ \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial S} \Big|_p - \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_p \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \Big|_S \right\} \frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}} \Big|_p$$

Ponieważ w naszym przypadku $d\mathcal{H} = T dS + V dp$, więc

$$\left. \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial S} \right|_p = T, \quad \left. \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \right|_S = V$$

Biorąc to pod uwagę otrzymujemy

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{\mathcal{H}} = \left\{ T \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S - V \frac{T}{C_p} \right\} \frac{1}{T}$$

gdyż $(\partial T / \partial S)_p = T / C_p$ (patrz zadanie T.9) oraz $(\partial T / \partial p)_S = (T / C_p) (\partial V / \partial T)_p$ (patrz zadanie T.17).

Ostatecznie

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{\mathcal{H}} = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S - \frac{V}{C_p} = \frac{T}{C_p} \left\{ \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p - \frac{V}{T} \right\}$$

Ten ostatni wzór będzie podstawą całej dalszej dyskusji.

Po pierwsze dla gazu doskonałego spełniającego równanie stanu $pV = nRT$ mamy

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{V}{T}, \quad \text{a więc} \quad \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{\mathcal{H}} = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S - \frac{V}{C_p} = \frac{T}{C_p} \left\{ \frac{V}{T} - \frac{V}{T} \right\} = 0$$

Innymi słowy zmiana ciśnienia przy stałej entalpii nie powoduje zmiany temperatury gazu doskonałego.

Dla gazów rzeczywistych

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \neq \frac{V}{T}$$

a więc $(\partial T / \partial p)_{\mathcal{H}}$ może być dodatnie (obniżanie temperatury gazu przy obniżaniu ciśnienia), ujemne (podwyższanie temperatury gazu przy rozprężaniu), lub ewentualnie w izolowanych punktach zerowe. Ta szczególna temperatura T_i przy której zachodzi

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{\mathcal{H}} = 0$$

nazywa się temperaturą inwersji. Typowo dla większości gazów dla temperatur początkowych (w zbiorniku nr 1) większych niż T_i izoentalpowe rozprężanie gazu prowadzi jedynie do ogrzewania się gazu, ale dla temperatur niższych uzyskujemy efekt ochładzania się gazu.

Obecnie wyliczymy wartość T_i dla modelowego gazu Van der Waalsa opisywanego równaniem $(p + a/V^2)(V - b) = RT$ (dla jednego mola). Stałe a, b (charakterystyczne dla danego gazu) przyjmujemy jako znane. Równanie to można zapisać równoważnie jako równanie sześciennego $V^3 - (b + RT/p)V^2 + (a/p)V - b(a/p) = 0$ lub jako równanie $p = RT/(V - b) - a/V^2$. Praca z równaniem sześciennym nie jest tak prosta jak praca z drugą formą tzn. z $p = RT/(V - b) - a/V^2$. To z kolei sugeruje, że korzystne dla nas będzie jeśli jako zmienne niezależne przyjmiemy T, V a p będzie wyznaczone przez powyższe równanie stanu. Jeśli wykreślimy na wykresie (p, V) kolejne izotermy (dla różnych T) i przypomnimy sobie podstawy termodynamiki doświadczalnej to jasnym się staje że skroplenie gazu Van der Waalsa jest możliwe dopiero poniżej temperatury krytycznej T_k (uwaga: T_k i T_i to dwie zupełnie różne temperatury!). Powyżej izotermy krytycznej wszystkie izotermy bardziej lub mniej przypominają hiperbole, zaś poniżej mają jedno lokalne minimum i jedno lokalne maksimum. Na izotermy krytycznej leży punkt krytyczny w którym pierwsza i druga pochodna ciśnienia po objętości zerują się (tzw. punkt przegięcia):

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T_k} = 0; \quad \left. \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right|_{T_k} = 0$$

Podstawiając do tych wzorów równanie stanu Van der Waalsa natychmiast znajdziemy, że objętość krytyczna (molowa; przy temperaturze krytycznej T_k) jest równa $V_k = 3b$. To z kolei pozwala wyliczyć (za pomocą znanych a, b) ciśnienie krytyczne $p_k = a/(27b^2)$ i samą temperaturę krytyczną $T_k = 8a/(27Rb^2)$. Obliczone stałe okażą się za chwilę przydatne.

Wróćmy jednak do wcześniejszego wniosku, że dla gazu Van der Waalsa korzystne jest przejście do zmiennych niezależnych V, T . Tymczasem nasze podstawowe równanie

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{\mathcal{H}} = \frac{T}{C_p} \left\{ \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p - \frac{V}{T} \right\}$$

wyrażone jest raczej za pomocą zmiennych p, T . Nietrudno jest jednak przejść do zmiennych V, T jeśli tylko przypomnimy sobie tożsamości:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = -1 \quad \text{lub inaczej} \quad \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = - \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$$

(porównaj zadanie T.18.) oraz trywialną tożsamość

$$\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = 1.$$

Jeśli więc skorzystamy z nich otrzymujemy równoważny (choć nieco dłuższy) wzór

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{\mathcal{H}} = - \frac{1}{C_p} \left\{ V \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \right\} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \stackrel{\text{ozn}}{=} -\lambda \left\{ \frac{1}{C_p} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \right\}$$

Dla temperatur powyżej temperatury krytycznej ściśliwość izotermiczna jest ujemna $\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T < 0$ więc znak pochodnej $\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{\mathcal{H}}$ będzie identyczny jak znak wyrażenia λ . Napisane jawnie λ ma postać

$$\lambda = \left\{ V \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \right\}.$$

Wyliczamy λ dla równania Van der Waalsa. Jako przygotowanie wyliczmy pochodne:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = \frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2}, \quad \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \frac{R}{V-b}.$$

Podstawiając do wzoru na λ otrzymujemy

$$\lambda = \frac{2a}{V^2} - \frac{bRT}{(V-b)^2}$$

a więc temperatura inwersji T_i zadana jest równaniem

$$\lambda = \frac{2a}{V^2} - \frac{bRT_i}{(V-b)^2} = 0$$

Ponieważ interesuje nas zależność temperatury inwersji T_i od ciśnienia p_1 (pierwszy zbiornik) powinniśmy z tego równania wyeliminować V za pomocą równania stanu (Van der Waalsa). Jeśli to zrobimy otrzymamy do kilku przekształceniach równanie kwadratowe w nowej (pomocniczej) zmiennej x gdzie $x^2 \stackrel{\text{ozn}}{=} bRT_i/(2a)$. Równanie to ma postać:

$$x^2 - \frac{4}{3}x + \frac{1}{3}\left(1 + \frac{p_1 b^2}{a}\right) = 0$$

z rozwiązaniami

$$x = \frac{2}{3} \pm \frac{1}{3} \sqrt{1 - \frac{3p_1 b^2}{a}}$$

Po prostych (choć długich i nudnych) przekształceniach otrzymujemy dla T_i wzór wyrażony za pomocą (wcześniej już wprowadzonych) temperatury i ciśnienia krytycznego T_k, p_k

$$T_i = 3T_k \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{p_1}{9p_k}} \right\}$$

Dla ciśnienia $p_1 < 9p_k$ istnieją więc dwie temperatury inwersji. Niższa na ogół jest niefizyczna gdyż przypada na wykresie (p, T) w obszarze nie gazu ale cieczy. Tak więc jeżeli gaz pod ciśnieniem p_1 ma temperaturę T_1 mniejszą niż T_k :

$$T_1 < 3T_k \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{p_1}{9p_k}} \right\}$$

wtedy rozprężanie gazu powoduje obniżenie jego temperatury.

Jako ciekawostkę podajemy kilka liczb dla azotu. Stałe Van der Waalsowskie a, b dla azotu są odpowiednio: $a \approx 0.14 \text{ Pa m}^6/\text{mol}$, $b \approx 0.039 \text{ m}^3/\text{mol}$. Dla $p_1 = 30 \text{ MPa}$ Van der Waals'owska temperatura inwersji jest około $T_i \approx 300 \text{ K}$. Prawdziwa (doświadczalna) temperatura inwersji jest wyraźnie mniejsza $\sim 250 \text{ K}$. Dla niektórych gazów Van der Waals'owska i prawdziwa temperatura inwersji różnią się nawet o czynnik 2. Dla ciśnienia p_1 bliskiego ciśnieniu atmosferycznemu doświadczalna temperatura inwersji dla wodoru H_2 wynosi -85°C a dla helu -248°C .

T.24. Wyliczmy pochodną cząstkową $\left. \frac{\partial T}{\partial H} \right|_S$. Funkcja ta opisuje zmianę temperatury T przy adiabatycznej i powolnej zmianie pola magnetycznego H (proces jest adiabatyczny i przebiega przez stany równowagi, czyli $S = \text{const}$), a w szczególności przy rozmagnesowaniu. Piszemy więc

$$\left. \frac{\partial T}{\partial H} \right|_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(H, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(H, M)} \frac{\partial(H, M)}{\partial(H, T)} \frac{\partial(H, T)}{\partial(H, S)}$$

i zauważamy, że

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(H, M)} = -1, \quad \frac{\partial(H, T)}{\partial(H, S)} = \frac{\partial T}{\partial S} \Big|_H = \frac{T}{C_H}$$

gdzie C_H to pojemność cieplna przy stałym polu magnetycznym H . (Oba ostatnie wzory wynikają z faktu, że dla naszego systemu $dU = T dS + H dM$. Porównaj analogiczne zadania T.16, T.17 – analogia występuje przy jednoczesnej zamianie H na $-p$ i M na V).

Ostatecznie więc

$$\frac{\partial T}{\partial H} \Big|_S = -\frac{T}{C_H} \frac{\partial M}{\partial T} \Big|_H = -\frac{T}{C_H} V H \frac{\partial \chi}{\partial T} \Big|_H$$

Problemem jest teraz zbadanie znaku $\frac{\partial T}{\partial H} \Big|_S$ a więc równoważnie znaku $\frac{\partial \chi}{\partial T} \Big|_H$. Znak pochodnej cząstkowej jest ujemny $\frac{\partial \chi}{\partial T} \Big|_H < 0$ (co za chwilę udowodnimy) zatem z kolei $\frac{\partial T}{\partial H} \Big|_S > 0$ co możemy interpretować jako zmniejszanie się temperatury T przy zmniejszaniu się pola magnetycznego H .

Obecnie udowodnimy wzór $\chi(T) \sim 1/T$ i wynikający stąd w szczególności wzór

$$\frac{\partial \chi}{\partial T} \Big|_H \sim (-1/T^2) < 0$$

Mianowicie startujemy ze wzoru $dS = dU(T)/T - H dM/T$. Człon $dU(T)/T$ jest różniczką zupełną, dS też jest różniczką a więc również drugi człon $-H dM/T$ musi być różniczką zupełną co jest możliwe jedynie w przypadku gdy magnetyzacja jest funkcją jednej (a nie dwóch) zmiennych, a konkretnie $M = M(T, H) = V f(H/T)$ gdzie f oznacza pewną (a w zasadzie dowolną) funkcję. Zwyczajowo (historycznie) zapisujemy to nie za pomocą symbolu f ale za pomocą tzw. funkcji Langevine'a L :

$$\frac{M}{M_0} = L\left(\frac{M_0 H}{nRT}\right)$$

gdzie M_0 oznacza magnetyzację nasycenia (taką jaką panuje przy nieskończenie silnym polu magnetycznym), R to uniwersalna stała gazowa a n oznacza liczbę moli paramagnetyka (n występuje tu w zastępstwie objętości V). Zwróćmy uwagę, że argument funkcji L jest bezwymiarowy - tak zresztą go należało skonstruować.

Dla wysokich temperatur i/lub słabych pól mamy

$$x \stackrel{\text{ozn}}{=} \frac{M_0 H}{nRT} \ll 1, \quad \text{oraz} \quad M \approx M_0 \left[L(0) + \frac{dL}{dx} \Big|_0 x \right]$$

Dla substancji paramagnetycznej z definicji (paramagnetyka) mamy $L(0) = 0$ a więc

$$M \approx M_0 \frac{dL}{dx} \Big|_0 \frac{M_0 H}{nRT}$$

Wyliczamy podatność

$$\chi \approx \frac{1}{V} \frac{\partial M}{\partial H} \Big|_{H=0} = \frac{M_0}{V} \frac{dL}{dx} \Big|_0 \frac{M_0}{nRT}$$

Jeżeli L monotonicznie rośnie ze wzrostem H (sensowne założenie fizyczne dla idealnych i dla realnych paramagnetyków) to mamy do czynienia z dodatnią pochodną $\frac{dL}{dx} \Big|_0 > 0$. Stąd ostatecznie wynika, że dla niezbyt dużych pól magnetycznych:

$$\frac{\partial \chi}{\partial T} \Big|_H \approx -\frac{M_0^2}{nVRT^2} \left(\frac{dL}{dx} \Big|_0 \right) < 0$$

T.25. Mamy $dU = T dS - p dV + E dP$ gdzie pola elektryczne i całkowita polaryzacja oznaczone są jako $E = |\mathbf{E}|$, $P = |\mathbf{P}|$ oraz gdzie pola E, P dla uproszczenia są traktowane jako równoległe (co nie musi być prawdą w monokryształach dielektrycznych o odpowiednio niskiej symetrii krystalicznej). Z równości pochodnych mieszanych mamy

$$-\frac{\partial p}{\partial P} \Big|_{V,S} = \frac{\partial E}{\partial V} \Big|_{P,S}$$

co dowodzi naszej tezy.

T.26. Praca wykonana przy rozciąganiu gumy jest $\overline{DW} = f(x, T) dx$ gdzie f to siła naciągu, x to wydłużenie (dla $f = 0$ mamy $x = 0$). Zamiast rozważać energię wewnętrzną U i równość $dU = T dS + f dx$ wygodniej (w obecnym przypadku) jest rozpatrzyć funkcję termodynamiczną zdefiniowaną jako $G \stackrel{df}{=} U - TS - fx$. Dla G mamy $dG = -S dT - x df$ a więc równości krzyżowe (tożsamości Maxwella) będą

$$\frac{\partial S}{\partial f} \Big|_T = \frac{\partial x}{\partial T} \Big|_f < 0$$

gdzie z założenia zadania przyjęliśmy, że $\frac{\partial S}{\partial f} \Big|_T < 0$. Tak więc termiczny współczynnik rozszerzalności liniowej gumy (przy stałym naciągu) $\frac{\partial x}{\partial T} \Big|_f$ też jest ujemny, tzn. gdy T rośnie to x maleje.

T.27. Ponieważ funkcja G jest ekstensywna więc dla dowolnej stałej rzeczywistej $\lambda > 0$ mamy

$$\lambda G(p, T, n_1, n_2) = G(p, T, \lambda n_1, \lambda n_2)$$

Różniczkujemy stronami po λ tą tożsamość

$$G(p, T, n_1, n_2) = \sum_{i=1,2} \left\{ \frac{\partial G(p, T, \lambda n_1, \lambda n_2)}{\partial (\lambda n_i)} \Big|_{p,T} n_i \right\}$$

i kładziemy na końcu $\lambda = 1$ co prowadzi do wzoru

$$G = \sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} n_i = \sum_i \mu_i n_i$$

gdyż ze sformułowania I zasady $dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i$ wynika

$$\frac{\partial G}{\partial n_i} \Big|_{p,T} = \mu_i.$$

T.28. Przy założeniu, że pojemność cieplna 100 g wody C jest stała (i niezależna od T , V) zachodzą wzory $U_1 = C T_1 + const$ oraz $U_2 = C T_2 + const$. Ponieważ $\Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$ więc temperatura po zmieszaniu T_k jest równa $T_k = \frac{1}{2}(T_1 + T_2) = 325$ K. Przyjmijmy teraz, że entropia 100 g wody w temperaturze $T_2 = 300$ K wynosi S_2 i jest znana. Jeśli pojemnik nr 1 początkowo ma temperaturę T_2 a potem ogrzejemy wodę (bez wykonania pracy) do T_1 to entropia końcowa S_1 wody (o temp. T_1 ; przy naszych uproszczających założeniach tzn. $C = const$) może być łatwo wyliczona wyliczona przez scałkowanie wzoru $dS = DQ/T = CdT/T$ a więc:

$$S_1 = S_2 + \int_{T_2}^{T_1} \frac{C}{T} dT = S_2 + C \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right).$$

Entropia całości S_I jeszcze przed wymieszaniem wynosi więc

$$S_I = S_1 + S_2 = 2S_2 + C \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right)$$

W podobny sposób możemy wyliczyć entropię całego układu S_{II} już po wymieszaniu (200 g wody o temperaturze T_k) rozważając 200 g wodu początkowo w temperaturze T_2 i podgrzewając owe 200 g do końcowej temperatury T_k . Tak więc

$$S_{II} = 2 \left\{ S_2 + \int_{T_2}^{T_k} \frac{C}{T} dT \right\} = 2S_2 + 2C \ln \left(\frac{T_k}{T_2} \right) = 2S_2 + C \ln \left(\frac{T_k}{T_2} \right)^2$$

Zmiana entropii w wyniku mieszania $\Delta S = S_{II} - S_I$ wynosi więc

$$\Delta S = C \ln \left[\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \right] > 0$$

a więc proces musiał być nieodwracalny. Dodatniość logarytmu (powyżej) dla podanych w temacie zadania danych dowodzona jest elementarnie (na poziomie algebry ze szkoły średniej).

T.29. Poprowadzimy proces wyrównywania się temperatur odwracalnie, włączając silnik korzystający z wody cieplejszej jako zbiornika grzejnego i z wody chłodniejszej jako zbiornika chłodniczego. W ten sposób część energii zostanie odprowadzona (jako praca silnika) za zewnątrz i zmagazynowana. Proces ten będziemy prowadzili tak długo aż temperatury wody wyrównają się. Na razie nie wiemy jaka będzie temperatura końcowa (i ile pracy wykona nasz silnik). Oznaczmy tą nieznaną temperaturę jako T_0 .

Podobnie jak w zadaniu T.28 (pod tymi samymi założeniami) możemy wyliczyć zmianę entropii 100 g wody przy oziębieniu od T_1 do T_0 :

$$\Delta S_1 = - \int_{T_0}^{T_1} \frac{C}{T} dT = C \ln \left(\frac{T_0}{T_1} \right).$$

oraz zmianę entropii 100 g wody po ogrzaniu od T_2 do T_0 :

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_0} \frac{C}{T} dT = C \ln \left(\frac{T_0}{T_2} \right).$$

Jeśli proces był faktycznie odwracalny a silnik pracował cyklicznie (i w sposób odwracalny, a więc nie wytwarzał dodatkowej entropii) to całkowita zmiana entropii całego systemu, tzn. grzejnicy + chłodnicy + silnika powinna być zerowa, tzn.

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_{\text{silnika}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + 0 = C \ln \left(\frac{T_0^2}{T_1 T_2} \right) = 0$$

a stąd wynika natychmiast, że $T_0 = \sqrt{T_1 T_2}$. Oczywiście widzimy natychmiast, że $T_0 < T_k = (T_1 + T_2)/2$ gdyż część energii została zmagazynowana na zewnątrz.

Obliczmy (z bilansu energii) ile ciepła z grzejnicy musiał przekształcić nasz silnik na pracę (zmagazynowaną na zewnątrz):

$$|Q| = |2C (T_0 - T_k)| = C \left(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2} \right)^2$$

Możemy jeszcze postawić sobie dosyć narzucające się pytanie w jaki sposób moglibyśmy zademonstrować odwracalność procesu, tzn. jak spowodować aby sam układ i otoczenie wróciły do swego stanu pierwotnego ?

Jakościowa odpowiedź na to pytanie jest prosta. Otóż pomiędzy dwa zbiorniki wody o temperaturze T_0 możemy wstawić tzw. pompę ciepłą

(napędzany z zewnątrz silnik Carnota pracujący w odwrotnym niż normalnie kierunku, tzn. pracujący jako lodówka - przenoszący ciepło z chłodniejszego zbiornika do cieplejszego). Do napędzania pompy cieplnej użyjemy zmagazynowanej energii (tej którą uprzednio zmagazynowaliśmy na zewnątrz, np. w postaci energii potencjalnej). Pompa cieplna pracując zużyje całą zmagazynowaną energię (a więc otoczenie układu wróci do stanu pierwotnego) i spowoduje, że jeden zbiornik ochłodzi się do temperatury T_2 a drugi ogrzeje do temperatury T_1 (czyli też wróci do stanu pierwotnego).

T.30. Przykładem maszyny cieplnej pracującej w sposób periodyczny (cykliczny) i kwazistatyczny jest maszyna pracująca na zasadzie cyklu Carnota. Dla ustalenia uwagi można ją sobie wyobrazić jako cylinder zakończony tłokiem i wypełniony gazem doskonałym. Oprócz cylindra mamy dwa nieskończone pojemne zbiorniki ciepła: tzn. grzejnicę (o temperaturze T_1) i chłodnicę (o temperaturze T_2 przy czym $T_1 > T_2$

Jeden pełny cykl wygląda następująco:

/1/ Pierwsza faza cyklu:

cylinder kontaktujemy z grzejnicą. Gaz doskonały (w cylindrze) pobiera ciepło Q_1 w sposób kwazistatyczny i izotermiczny, rozpręża się i wykonuje przy tym pracę W_1 . Energia wewnętrzna gazu zmienia się od wartości U_1 do wartości U_2

Z punktu widzenia cylindra praca jest ujemna (oddawana na zewnątrz), a ciepło dodatnie (cylinder je zyskuje).

Tak więc pierwsza faza cyklu to izoterma $T_1 = \text{const}$. Zgodnie z I zasadą termodynamiki mamy

$$W_1 = -Q_1 + (U_2 - U_1)$$

/2/ Druga faza cyklu: cylinder odłączamy od grzejnicy i izolujemy adiabaticznie od otoczenia. Pozwalamy aby gaz doskonały nadal się rozprężał (przemiana adiabaticzna) wykonując pracę W_2 tak długo aż jego temperatura spadnie do wartości T_2 (identycznej z temperaturą chłodnicy). W tej fazie mamy:

$$W_2 = (U_3 - U_2)$$

Podobnie jak fazie /1/ W_2 jest ujemne (tzn., z punktu widzenia cylindra; przypomina ponadto, że ciepło jest tożsamościowo równe zeru bo przemiana jest adiabaticzna).

/3/ Trzecia faza: cylinder kontaktujemy z chłodnicą - obecnie może on oddać ciepło Q_2 do chłodnicy (strata ciepła przez cylinder - dlatego znak Q_2 jest ujemny). Sprężamy gaz (teraz my wykonujemy pracę W_3 - dostarczamy ją do cylindra dlatego traktujemy ją jako dodatnią). Sprężanie gazu dokonujemy

w sposób izotermiczny kwazistatyczny ($T_2 = \text{const}$). W tej fazie mamy:

$$W_3 = -Q_2 + (U_4 - U_3)$$

Proces sprężania gazu powinniśmy zakończyć w takim momencie aby następujące po nim kolejne sprężenie (adiabaticzne) zamknęło cykl, tzn. doprowadziło cylinder do stanu początkowego (tuż przed fazą nr.1)

/4/ Czwarta faza: cylinder odłączyliśmy od chłodnicy, zaizolowaliśmy adiabaticznie i nadal sprężamy gaz, tym razem w sposób adiabaticzny wykonując pracę $W_4 > 0$ i doprowadzając ostatecznie do tego że temperatura wzasta od T_2 do początkowej temperatury T_1 . W tej fazie mamy

$$W_4 = (U_1 - U_4)$$

Z bilansu pracy (dodajemy cztery powyższe równania stronami) otrzymujemy pracę całkowitą W_{tot} , która jest ujemna, tzn. praca wykonywana przez cylinder w fazie nr 1 i nr 2 (przy rozprężaniu) przywyższa wartością pracę którą musieliśmy włożyć w fazie 3 i fazie 4 na sprężenie gazu

$$W_{tot} = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = [-Q_1 + (U_2 - U_1)] + [(U_3 - U_2)] + [-Q_2 + (U_4 - U_3)] + [(U_1 - U_4)] = -(Q_1 + Q_2)$$

gdzie $W_{tot} < 0$, $Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$.

Sprawność silnika η definiowana jest jako ta ułamkowa część ciepła z grzejnicy, która została zamieniona w użyteczną pracę jest

$$\eta \stackrel{df}{=} \frac{|W_{tot}|}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$$

Wartość η mieści się w przedziale od zera do jednośc.

Zastosujemy teraz II zasadę termodynamiki. Ponieważ po całym czterofazowym cyklu stan początkowy gazu jest identyczny jak był na początku i cykl był prowadzony w sposób kwazistatyczny (odwracalny) więc całkowita zmiana entropii ΔS_{tot} gazu w cylindrze plus otoczenia jest równa zero:

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_g + \Delta S_{ch} + \Delta S_{gaz} = 0$$

gdzie S_g , S_{ch} to entropia grzejnicy i chłodnicy odpowiednio, a ΔS_{gaz} to zerowa (z założenia cykliczności) zmiana entropii gazu w cylindrze. Tak więc jeżeli zbiorniki ciepła są nieskończone i pobieranie z nich lub oddawanie do nich skończonych ilości ciepła nie zmienia w zauważalny sposób) ich temperatury (T_1 , $T_2 = \text{const}$) co wcześniej założyliśmy to

$$0 = \Delta S_{tot} = \Delta S_g + \Delta S_{ch} = \int \frac{DQ_g}{T_1} + \int \frac{DQ_{ch}}{T_2} = -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}$$

Znaki minus w ostatniej równości powyżej pojawiły się z tego powodu że Q_g ciepło oddane przez grzejnicę (ujemne z punktu widzenia grzejnicy) i ciepło Q_1 przyjęte (z grzejnicy) przez gaz w cylindrze są sobie równe na moduł i przeciwne znakami, tzn $Q_g \equiv -Q_1$. Podobnie $Q_{ch} \equiv -Q_2$. Z ostatniego wzoru wnioskujemy że $Q_2 = -Q_1 T_2 / T_1$ co podstawione do wzoru na sprawność daje ostatecznie

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Pozostaje pytanie jak zobrazować w sposób poglądowy odwracalność cyklu Carnota.

Otóż możemy zmagazynować (np jako energię potencjalną, na zewnątrz) pracę W_{tot} . Użyjemy jej ponownie (tej energii) do napędzania pompy cieplnej, którą możemy wstawić pomiędzy grzejnicę i chłodnicę. Pompa cieplna to napędzany z zewnątrz silnik Carnota pracujący w odwrotnym niż normalnie kierunku, tzn. jako lodówka - przenoszący ciepło z chłodniejszego zbiornika do zbiornika cieplejszego. Pompa cieplna pracując zużyje całą uprzednio zmagazynowaną energię (a więc otoczenie układu wróci do stanu pierwotnego) i spowoduje, że z chłodnicy zostanie zabrane ciepło o wartości $|Q_2|$ a do grzejnicy wpłynie ciepło o wartości $|Q_1|$ czyli oba zbiorniki wrócą do stanu pierwotnego.

T.31. Przedyskutujemy obecnie odwrotny cykl Carnota. Bilans energii i pracy przeprowadzimy z punktu widzenia pompy cieplnej (czyli jak poprzednio – cylindra z gazem doskonałym).

/1/ Pierwsza faza cyklu:

cylinder kontaktujemy z jakimś zbiornikiem ciepła na zewnątrz domu (woda w stawie, powietrze itp) o temperaturze $T_1 = 270$ K.

Gaz doskonały (w cylindrze) pobiera ciepło Q_1 w sposób kwazistatyczny i izotermiczny, rozpręża się i wykonuje przy tym pracę W_1 . Energia wewnętrzna gazu zmienia się od wartości U_1 do wartości U_2

Z punktu widzenia cylindra praca jest ujemna (oddawana na zewnątrz), a ciepło dodatnie (cylinder je zyskuje).

Tak więc pierwsza faza cyklu to izoterma $T_1 = \text{const}$. Zgodnie z I zasada termodynamiki mamy

$$W_1 = -Q_1 + (U_2 - U_1)$$

/2/ Druga faza cyklu: cylinder odłączamy od grzejnicy i izolujemy adiabatycznie od otoczenia. Sprężamy gaz adiabatycznie wykonując pracę W_2 tak długo aż jego temperatura wzrośnie do wartości T_2 (identycznej z temperaturą domu; uwaga $T_2 > T_1$ – jest to odwrotnie niż w normalnym cyklu

Carnota). W tej fazie mamy:

$$W_2 = (U_3 - U_2)$$

W_2 jest dodatnie - to my dostarczamy pracę (silnik napędzający pompę ciepłą) czyli silnik ją zyskuje.

/3/ Trzecia faza: cylinder obecnie może oddać ciepło Q_2 (strata ciepła przez cylinder - dlatego znak Q_2 jest ujemny) wprost do systemu ogrzewającego nasz dom (np do kaloryferów). Silnik napędzający pompę ciepłą nadal spręża gaz doskonały w cylindrze (pracę W_3 - dostarczamy do cylindra, dlatego traktujemy ją jako dodatnią). Sprężanie gazu dokonujemy w sposób izotermiczny kwazistatyczny ($T_2 = \text{const}$). W tej fazie mamy:

$$W_3 = -Q_2 + (U_4 - U_3)$$

/4/ Czwarta faza: odłączony cylinder, izolowany adiabatycznie; gaz w cylindrze rozpręża się w sposób adiabatyczny wykonując pracę $W_4 < 0$ i doprowadzając ostatecznie do tego że temperatura zmienia się od T_2 do temperatury T_1 . W tej fazie mamy

$$W_4 = (U_1 - U_4)$$

Bilans pracy, analogicznie jak w zwykłym cyklu Carnota jest:

$$W_{tot} = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = [-Q_1 + (U_2 - U_1)] + [(U_3 - U_2)] + [-Q_2 + (U_4 - U_3)] + [(U_1 - U_4)] = -(Q_1 + Q_2)$$

gdzie $W_{tot} > 0$, $Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$.

Sprawność ogrzewania domu η_{pompa} definiowana jest jako

$$\eta_{pompa} \stackrel{df}{=} \left| \frac{Q_2}{W_{tot}} \right| = \left| \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} \right|$$

czyli określa jaki jest iloraz ciepła wydzielonego przez pompę do środka domu przez wydatkowaną pracę (potrzebną do napędzania pompy) za którą płacimy.

Zastosujemy teraz II zasadę termodynamiki. Ponieważ po całym cyklu stan początkowy gazu (w cylindrze) jest identyczny jak był na początku i cykl był prowadzony w sposób odwracalny więc całkowita zmiana entropii ΔS_{tot} gazu w cylindrze plus otoczenia jest równa zero:

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_{gaz} = 0$$

gdzie ΔS_1 , ΔS_2 to zmiany entropii na zewnątrz domu i w środku domu odpowiednio, a ΔS_{gaz} to zerowa (z założenia cykliczności) zmiana entropii gazu w cylindrze. Dalej mamy (analogicznie jak dla normalnego cyku Carnota)

$$0 = \Delta S_{tot} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}$$

i ostatecznie

$$\eta_{pompa} = \left| \frac{Q_2}{W_{tot}} \right| = \frac{T_2}{T_2 - T_1}$$

Inaczej możemy zapisać to w równoważny sposób jako

$$|Q_2| = |W_{tot}| \frac{T_2}{T_2 - T_1} = |W_{tot}| \frac{295}{25} \gg |W_{tot}|$$

Oznacza to że ciepło przekazane do wnętrza domu za pośrednictwem pompy cieplnej Q_2 jest dużo większe niż energia wydana na napędzenie silnika W_{tot} . Nieopłacalne byłoby więc użycie energii elektrycznej W_{tot} z bezpośrednią jej zamianą na ciepło (piec elektryczny) gdyż wtedy ciepło przekazane do ogrzania domu byłoby dokładnie równe $|W_{tot}|$.

T.32. Ponieważ pokój jest osłonięty adiabatycznie musi być spełniona nierówność $\Delta S_{tot} = \Delta S_{pokoju} + \Delta S_{wody} \geq 0$. Równość zachodzi tylko w procesach kwazistatycznych (odwracalnych).

Obliczny ΔS_{wody} . Ciepło oddawane przez wodę przy ochładzaniu i obniżeniu temperatury o dT jest $DQ = -C dT$ (znak minus bo woda traci ciepło). Ciepło te jest przekazywane pokojowi. Razem przekazane zostanie $|Q| = |C (T_p - T_k)|$. Ponieważ ΔS_{wody} zależy tylko od stanu początkowego i końcowego wody (niezależność od drogi procesu) więc możemy obliczyć ΔS_{wody} przyjmując, że chłodzenie przebiegało kwazistatycznie:

$$\Delta S_{wody} = - \int_{T_k}^{T_p} \frac{C}{T} dT = -C \ln \left(\frac{T_p}{T_k} \right) < 0$$

Założmy, że pokój jest nie tylko osłonięty adiabatycznie ale i izolowany. Założmy także, że zachodzą w nim tylko procesy kwazistatyczne. Wtedy

$$\Delta S_{pokoju} = - \int \frac{DQ}{T} = C \frac{T_p - T_k}{T_p}$$

Zatem

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{pokoju} + \Delta S_{wody} = -C \ln \left(\frac{T_p}{T_k} \right) + C \frac{T_p - T_k}{T_p}$$

Ponieważ

$$\ln\left(\frac{T_p}{T_k}\right) = \ln\left(1 + \frac{T_p - T_K}{T_k}\right) \approx \frac{T_p - T_K}{T_k}$$

więc

$$\Delta S_{tot} \approx -C \frac{T_p - T_K}{T_k} + C \frac{T_p - T_K}{T_p} < 0$$

gdyż $T_p > T_k$. Zatem ochłodzenie wody jest niemożliwe przy naszych założeniach, tzn. gdy pokój jest układem osłoniętym adiabatycznie oraz **izolowanym**. Od strony technicznej zauważamy, że dzieje się tak dlatego, że zmiana entropii pokoju ΔS_{pokoju} jest zbyt mała na to aby skompensować ujemny przyrost entropii wody.

Zrezygnujmy więc z założenia o izolacji pokoju. Musimy doprowadzić do tego aby ΔS_{pokoju} było nieco większe. W tym celu możemy np. doprowadzić do pokoju z zewnątrz pracę \bar{W} . Praca ta posłuży nam (przykładowo) do napędzenia pompy cieplnej, która doprowadzi do ochłodzenia wody. Jakkolwiek proces będzie przebiegać ostatecznie cała praca zmieni się na ciepło $Q_W = \bar{W}$. Przypominamy, że pokój jest nadal osłonięty adiabatycznie, ale nie jest już izolowany (stąd niezerowa praca \bar{W}). Jeśli tak i jeśli pompa cieplna pracowała w sposób kwazistatyczny to nowy przyrost entropii pokoju będzie

$$\Delta S_{pokoju}^{nowy} = C \frac{T_p - T_K}{T_p} + \frac{Q_W}{T_p} = \frac{C(T_p - T_K) + \bar{W}}{T_p}$$

Tak więc w obecnym przypadku nierówność $\Delta S_{tot} \geq 0$ może być spełniona jeżeli tylko

$$\bar{W} \geq CT_p \left[\ln\left(\frac{T_p}{T_k}\right) - 1 \right] + CT_k$$

Zatem najmniejsze możliwe \bar{W} potrzebne na kwazistatyczne ochłodzenie wody jest równe około jednej tysięcznej kilowatogodziny

$$\bar{W}_{min} = CT_p \left[\ln\left(\frac{T_p}{T_k}\right) - 1 \right] + CT_k \approx 0.001 \text{ kWh}$$

Zauważmy, że gdybyśmy próbowali zwiększyć entropię pokoju przez dostarczenie z zewnątrz nie pracy ale ciepła to nie unikniemy sporych trudności. W takim przypadku wyliczając ΔS_{tot} musielibyśmy między innymi uwzględnić dodatkowo zmianę entropii na zewnątrz pokoju!

Analizując nasze rozwiązanie i przyjęte ostatecznie założenia przypomniały sobie, że zakładaliśmy, że w pokoju (z ewentualnym wykluczeniem wody) zachodzą procesy kwazistatyczne. Jednakże zgodnie z uogólnieniami zasady wzrostu entropii, z którymi mamy do czynienia w pełnym sformułowaniu II

zasady termodynamiki orzekamy, że nasz wynik jest prawdziwy także dla przypadku gdy w pokoju zachodzą procesy niekwazistatyczne.

T.33. Załóżmy stałość temperatury i ciśnienia. Nieobjętościowa praca maksymalna wykonana przez ogniwo w czasie w którym przereagował 1 mol srebra jest równa $\overline{W}_{max} = \mathcal{FE}$ gdyż przereagowanie 1 mola srebra oznacza przepływ ładunku elektrycznego równego stałej Faradaya \mathcal{F} .

Teraz zauważamy (stosując zasadę pracy minimalnej dla przypadku $p, T = \text{const}$), że

$$\overline{W}_{max} = \Delta G$$

gdzie G to entalpia swobodna układu. Z zadania T.27. wiemy, że G możemy wyrazić za pomocą potencjałów chemicznych i ilości moli poszczególnych składników układu: $G = \sum_i \mu_i n_i$. Dlatego możemy napisać bilans dla komór A i B:

$$\begin{aligned} \Delta G_A &= \mu_A(\text{Ag}^+) - \mu(\text{Ag}) + \mu(\text{NO}_3^-) \\ \Delta G_B &= -\mu_B(\text{Ag}^+) + \mu(\text{Ag}) - \mu(\text{NO}_3^-) \end{aligned}$$

gdzie $\mu(\text{Ag})$ oznacza potencjał chemiczny metalicznego srebra w elektrodzie A i w elektrodzie B (taki sam, bo zależy jedynie od p, T). Podobnie $\mu(\text{NO}_3^-)$ oznacza potencjał chemiczny jonów NO_3^- który jest taki sam w obu komorach. Dzieje się tak dlatego, że przegroda jest przepuszczalna dla jonów NO_3^- a jeśli tak to w warunkach równowagi termodynamicznej potencjały chemiczne $\mu(\text{NO}_3^-)$ w komorach A i B muszą się wyrównać. W końcu mamy różne po obu stronach potencjały $\mu_A(\text{Ag}^+)$ i $\mu_B(\text{Ag}^+)$ gdyż przegroda nie jest przepuszczalna dla jonów metali (a więc potencjały chemiczne po obu stronach nie wyrównują się). Znaki plus i minus w powyższych równaniach bilansu wskazują przyrost masy (plus) względnie jej ubytek (minus) w poszczególnych komorach ogniwa.

Tak więc zmiana całkowitej energii swobodnej G_{tot} jest

$$\Delta G_{tot} = \Delta G_A + \Delta G_B = \mu_A(\text{Ag}^+) - \mu_B(\text{Ag}^+) = \overline{W}_{max} = \mathcal{FE}$$

skąd wynika wzór podany w temacie zadania.

T.34. Jeżeli stężenie cukru w wodzie byłoby zerowe wtedy entalpia czystego rozpuszczalnika $G_0 = N\mu_0$ gdzie N to liczba cząsteczek H_2O (potencjał chemiczny określony jest tutaj w odniesieniu do jednej cząsteczki; normalnie definiujemy μ w odniesieniu do jednego mola substancji).

Zgodnie z założonym w temacie zadania modelem całkowita entalpia swobodna roztworu n cząsteczek glukozy rozpuszczonych w N cząsteczek wody

jest następująca:

$$G = G_0 + G_1 = N\mu_0 + n \alpha(p, T, N) + kT \ln(n!) = \\ N\mu_0 + n kT \ln \left\{ \frac{n}{N} f(p, T) \right\} = N\mu_0(p, T) + nkT \ln \left(\frac{n}{N} \right) + n\varphi(p, T)$$

gdzie zastosowaliśmy wzór Stirlinga (tzn. $\ln(n!) \approx n \ln(n)$ co jest słuszne dla $n \gg 1$) i gdzie zamiast nieznannej funkcji α wprowadziliśmy (równoważnie) inną nieznaną funkcję f oraz gdzie $\varphi \stackrel{ozn}{=} \ln(f)$. Stężenie roztworu definiujemy jako $c = n/N$.

Wyliczmy obecnie potencjał chemiczny rozpuszczalnika (wody) w obecności substancji rozpuszczonej (glukozy) $\mu = (\partial G / \partial N)$ czyli:

$$\mu = \frac{\partial G}{\partial N} = \mu_0(p, T) - kT \frac{n}{N}$$

Z warunków równowagi termodynamicznej wynika, że jeżeli mamy dwa roztwory o różnych stężeniach oddzielone błoną przepuszczalną tylko dla rozpuszczalnika to potencjały chemiczne rozpuszczalnika po obu stronach błony muszą być równe:

$$\mu_0(p_1, T_1) - kT_1 \frac{n_1}{N_1} = \mu_0(p_2, T_2) - kT_2 \frac{n_2}{N_2}$$

gdzie indeksy 1,2 odnoszą się do pierwszego i drugiego roztworu. Ponieważ mamy tylko jedną temperaturę $T_1 = T_2 \stackrel{ozn}{=} T$ więc z powyższego wzoru otrzymujemy następujący wzór dla różnicy stężeń $\Delta c \stackrel{ozn}{=} n_1/N_1 - n_2/N_2$:

$$kT \Delta c = \mu_0(p_1, T) - \mu_0(p_2, T) \approx \frac{\partial \mu_0}{\partial p} \Delta p$$

gdzie $\Delta p \stackrel{ozn}{=} p_1 - p_2$ to ciśnienie osmotyczne. Wykazaliśmy więc, że ciśnienie osmotyczne jest proporcjonalne do różnicy stężeń i do temperatury:

$$\Delta p \sim (kT \Delta c)$$

T.35. Stan początkowy n moli gazu doskonałego (przed usunięciem przegrody) charakteryzuje się entropią:

$$S_{pocz} = C_V \ln(T) + nR \ln(V) + const$$

gdzie C_V to pojemność cieplna gazu (przy stałej objętości).

Po usunięciu przegrody ta sama liczba moli zajmuje objętość $2V$. Temperatura jest nadal ta sama (tzn. T) co wnioskujemy z tego, że energia

wewnętrzna końcowa U_{kon} i energia wewnętrzna początkowa U_{pocz} są takie same. (Oczywiście zakładamy, że układ jest izolowany adiabatycznie i że przy usuwaniu przegrody gaz nie wykonywał żadnej pracy). Ponieważ dla gazu doskonałego $U = C_v T$ więc $T_{pocz} = T_{kon} \stackrel{ozn}{=} T$.

W takim razie entropia stanu końcowego będzie

$$S_{kon} = C_V \ln(T) + nR \ln(2V) + const$$

(część wzoru oznaczona przez $const$ jest taka sama dla S_{kon} jak dla S_{pocz})
Różnica entropii

$$\Delta S \stackrel{ozn}{=} S_{kon} - S_{pocz} = nR \ln(2) > 0$$

Proces musiał więc być nieodwracalny.

T.36. /1/ Na wykresie p, T linia oddzielająca fazę ciekłą od fazy stałej (lód) wyraża jakąś nieznaną nam funkcyjną zależność ciśnienia równowagi faz od temperatury; oznaczmy tą nieznaną funkcję jako $p_{12}(T)$. (Uwaga: linia ta określana jest jako linia przejścia fazowego I rodzaju). Zauważamy ponadto, że dla dwóch faz jednego tylko składnika w równowadze termodynamicznej tylko jeden parametr (temperatura T) jest swobodny. Drugi parametr – ciśnienie p jest już automatycznie wyznaczony przez temperaturę. Fakt ten przyjmujemy obecnie jako wynik doświadczenia, ale niezależnie możemy go uzasadnić rozważając tzw. regułę faz Gibbsa.

Rozważmy teraz dwa punkty: (p, T) oraz położony nieskończenie blisko $(p + dp, T + dT)$ – oba leżące na tej samej krzywej równowagi $p_{12}(T)$. Z warunków równowagi mamy

$$g_1(p, T) = g_2(p, T), \quad \text{oraz} \quad g_1(p + dp, T + dT) = g_2(p + dp, T + dT)$$

Infinitesimalne przyrosty molowej entalpii swobodnej możemy wyrazić posługując się odpowiednim sformulowaniem I zasady termodynamiki, tzn.

$$dg_1 = g_1(p + dp, T + dT) - g_1(p, T) = -s_1(p, T) dT + v_1(p, T) dp$$

gdzie s_1, v_1 to odpowiednio entropia molowa i objętość molowa fazy numer 1. Analogiczny wzór zachodzi dla fazy numer dwa.

$$dg_2 = g_2(p + dp, T + dT) - g_2(p, T) = -s_2(p, T) dT + v_2(p, T) dp$$

Podstawiając, oba te wzory do $dg_1 = dg_2$ otrzymujemy po trywialnych przekształceniach:

$$\frac{dp_{12}}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

Bardziej użyteczną formę powyższego równania uzyskamy zauważając, że $s_2 - s_1$ można wyrazić za pomocą łatwo mierzalnego ciepła utajonego q_{12} przemiany fazowej $1 \rightarrow 2$. Przypominamy sobie bowiem wzór $DS = DQ/T$ który w warunkach przejścia fazowego I rodzaju zachodzącego w ustalonej temperaturze T po scałkowaniu daje

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \frac{q_{12}}{T}$$

Ostatecznie otrzymujemy, tzw. równanie *Clapeyrona - Clausiusa*:

$$\frac{dp_{12}}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}$$

Dla małych przyrostów temperatury ΔT i ciśnienia p równanie Clapeyrona - Calusiusa może być napisane jako

$$\frac{\Delta p_{12}}{\Delta T} \approx \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}$$

Pozostaje nam podstawić odpowiednie dane i wyliczyć szukaną zmianę ΔT dla zmiany ciśnienia $\Delta p_{12} = 10^5$ Pa. Z tablic znajdujemy, że q_{12} dla normalnych warunków (dla $T = 273.2$ K) wynosi około 5976 J na mol. Dalej wiemy, że objętość molowa wody jest w przybliżeniu $v_1 = 18 \times 10^{-6} m^{-3}$ a po zamrożeniu v_2 jest większe o około 9 %. Tak więc $v_2 - v_1 \approx 1.62 \times 10^{-6} m^{-3}$. Ostatecznie $\Delta p_{12}/\Delta T \approx -1.3 \times 10^7 [Pa/(m^2 K)]$ a stąd otrzymujemy, że szukane ΔT w przybliżeniu wynosi -0.0077 K.

/2/ Wiemy już, że $\Delta p_{12}/\Delta T \approx -1.3 \times 10^7 [Pa/(m^2 K)]$ i przyjmujemy $p_{potr} \approx 0$. Jeżeli przyjmiemy więc, że

$$\Delta p_{12} = 10^5 Pa - p_{potr} \approx 10^5 Pa > 0, \quad \Delta T = 273.2K - T_{potr} < 0$$

to automatycznie uzyskujemy stąd $T_{potr} = +0.0075$ ° C.

T.37. Przypominamy, że pochodne cząstkowe drugiego rzędu są na ogół nieciągłe w punkcie przejścia fazowego II rodzaju. Pochodne te możemy wyrazić za pomocą prostych (fizycznie mierzalnych) współczynników, a konkretnie poprzez molową pojemność cieplną przy stałym ciśnieniu C_p , temperaturowy współczynnik rozszerzalności objętościowej α oraz współczynnik ściśliwości κ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_p \right) = - \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = - \frac{C_p}{T}, \\ \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} &= \frac{\partial}{\partial p} \left(\left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_T \right) = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \stackrel{ozn}{=} -\kappa v, \\ \frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_T \right) = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_T \stackrel{ozn}{=} \alpha v, \end{aligned}$$

Przypomnijmy sobie ponadto że funkcja g i jej pochodne pierwszego rzędu a więc s oraz v są ciągłe w punkcie przejścia. Jeśli więc wprowadzimy wskaźniki 1 i 2 dla faz numer jeden i numer dwa, to w samym punkcie przejścia fazowego mamy $s_1(p, T) = s_2(p, T)$ oraz $v_1(p, T) = v_2(p, T)$.

Teraz rozważmy na diagramie fazowym punkt o współrzędnych $(p + dp, T + dT)$ leżący na krzywej przejścia fazowego nieskończenie blisko poprzedniego punktu (p, T) . Z ciągłości entropii i objętości molowych mamy więc

$$s_1(p + dp, T + dT) - s_1(p, T) \stackrel{ozn}{=} ds_1 = ds_2 \stackrel{ozn}{=} s_2(p + dp, T + dT) - s_2(p, T),$$

$$v_1(p + dp, T + dT) - v_1(p, T) \stackrel{ozn}{=} dv_1 = dv_2 \stackrel{ozn}{=} v_2(p + dp, T + dT) - v_2(p, T).$$

Pierwsze z tych równań po rozpisaniu daje

$$ds_1 = \left. \frac{\partial s_1}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial s_1}{\partial p} \right|_T dp = C_{p1} dT - T\alpha_1 v_1 dp =$$

$$ds_2 = \left. \frac{\partial s_2}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial s_2}{\partial p} \right|_T dp = C_{p2} dT - T\alpha_2 v_2 dp =$$

gdzie skorzystaliśmy z pierwszego kompletu wzorów podanych na samym początku rozwiązania. Ostatnie równanie po uwzględnieniu równości $v_1(p, T) = v_2(p, T)$ sprowadzamy do postaci

$$\frac{dp_{12}}{dT} = \frac{C_{p1} - C_{p2}}{T v (\alpha_1 - \alpha_2)}$$

gdzie przez dp_{12} oznaczyliśmy infinitezymalny przerost ciśnienia na krzywej przejścia fazowego spowodowany infinitezymalnym przyrostem temperatury dT . Tak otrzymaliśmy pierwsze równanie Ehrenhesta.

W analogiczny sposób przekształcamy drugie równanie, tzn. $dv_1 = dv_2$ z którego otrzymamy

$$dv_1 = \alpha_1 v_1 dT - \kappa_1 v_1 dp = dv_2 = \alpha_2 v_2 dT - \kappa_2 v_2 dp$$

lub równoważnie

$$\frac{dp_{12}}{dT} = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\kappa_1 - \kappa_2}$$

co stanowi drugie równanie Ehrenfesta.

W praktyce równania Ehrenfesta dla przemian fazowych II rodzaju odgrywają analogiczną rolę jak równania Clapeyrona-Clausiusa odgrywały dla przemian fazowych I rodzaju. Są bardzo przydatne.

T.38. Rozpatrzmy układ kropelka + para jako całość. Ciśnienie zewnętrzne i temperatura są kontrolowane i ustalone. Przypominamy, że z założenia p jest bliskie $p_{wsp}(T)$ (takiemu jakiego występuje w układach makroskopowych).

Entalpia swobodna Gibbsa G_{tot} całości w przypadku równowagi termodynamicznej powinna być w minimum. Rozważamy więc

$$G_{tot}(p, T) = F_{tot} + p V = n_0 f_0 + n_1 f_1 + p V + \gamma 4\pi R^2$$

gdzie przez f_0, f_1 oznaczamy molowe energie swobodne pary i cieczy a przez V całkowitą objętość systemu.

Zastanówmy się od jakich zmiennych zależy G_{tot} ?

Są to na przykład objętości molowe - odpowiednio v_0, v_1 (zależne z kolei od lokalnej temperatury i ciśnienia), oraz liczby moli pary i cieczy n_0, n_1 . Całkowita objętość $V = n_0 v_0 + n_1 v_1$ nie jest ustalona (ustalone jest ciśnienie) więc v_0, v_1 powinniśmy uważać za zmienne niezależne. Z kolei n całkowita liczba moli H_2O jest ustalona więc z zależności $n = n_0 + n_1$ wynika, że jedynie n_1 jest zmienną niezależną (lub zamiennie n_0 - jak wybierzemy). Promień kropli - R jest także zmienną zależną (od v_1 i n_1) gdyż mamy $\frac{4}{3}\pi R^3 = n_1 v_1$. Uwzględniając te warunki (i eliminując zmienne zależne) mamy

$$G_{tot} = n_1 \left(f_1 - f_0 + p (v_1 - v_0) \right) + n \left(f_0 + p v_0 \right) + \gamma \sqrt[3]{36\pi} \left(n_1 v_1 \right)^{\frac{2}{3}}$$

Warunek minimum G_{tot} przekłada się żądanie aby pierwsze pochodne całkowitej entalpii swobodnej po v_0, v_1, n_1 były zerowe (warunek konieczny, niewystarczający):

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_{tot}}{\partial v_0} &= \left[\frac{\partial f_0}{\partial v_0} \Big|_T + p \right] (n - n_1) = 0, \\ \frac{\partial G_{tot}}{\partial v_1} &= \left[\frac{\partial f_1}{\partial v_1} \Big|_T + p + 2\gamma \sqrt[3]{\frac{4}{3}\pi} (n_1 v_1)^{-\frac{1}{3}} \right] n_1 = 0, \\ \frac{\partial G_{tot}}{\partial n_1} &= f_1 - f_0 + p(v_1 - v_0) + 2\gamma \sqrt[3]{\frac{4}{3}\pi} v_1 (n_1 v_1)^{-\frac{1}{3}} = 0. \end{aligned}$$

Z pierwszego równania otrzymujemy

$$\frac{\partial f_0}{\partial v_0} \Big|_T + p = 0$$

Ponieważ $\frac{\partial f_0}{\partial v_0} \Big|_T = p_0$ a więc uzyskujemy wynik (którego należało oczekiwać), że w warunkach równowagi termodynamicznej ciśnienie w fazie gazowej p_0 jest tożsame z ciśnieniem zewnętrznym działającym na cały system

Drugie równanie dostarcza czegoś bardziej interesującego

$$\frac{\partial f_1}{\partial v_1} \Big|_T + p + \frac{2\gamma}{R} = -p_1 + p + \frac{2\gamma}{R} = 0$$

(gdyż $\sqrt[3]{\frac{4}{3}\pi} (n_1 v_1)^{-\frac{1}{3}} = \frac{1}{R}$). Ciśnienie p_1 panujące w kropli jest więc równe ciśnieniu zewnętrznemu powiększonemu o ciśnienie pochodzące od napięcia powierzchniowego. Coś takiego zasadniczo można by wprowadzić heurystycznie (bez termodynamiki) na podstawie znajomości doświadczenia z włoskowatością.

W ostatnim równaniu występuje człon typu $f_0 + p v_0$ który jak łatwo się domyślić jest równy $g_0(p, T)$. Występuje również człon typu $f_1 + p v_1 + \frac{2\gamma}{R} \equiv f_1 + p_1 v_1$ który utożsamiamy z $g_1(p_1, T)$. Tak więc

$$\frac{\partial G_{tot}}{\partial n_1} = f_1 - f_0 + p(v_1 - v_0) + 2\gamma \sqrt[3]{\frac{4}{3}\pi} v_1 (n_1 v_1)^{-\frac{1}{3}} = g_1(p_1, T) - g_0(p, T) = 0$$

Jest to wynik którego szukaliśmy. Stwierdzamy więc że równanie $g_1(p_{wsp}, T) = g_0(p_{wsp}, T)$ (słuszne dla współistnienia makroskopowych faz) w przypadku mikroskopowej kropli zmodyfikowane jest do równania

$$g_1(p_1, T) = g_0(p, T) \quad \text{gdzie} \quad p_1 = p + \frac{2\gamma}{R}$$

Nie wiemy jeszcze czy przy wybranym kontrolnym p zachodzić będzie współistnienia fazy ciekłej i gazowej gdyż na razie skorzystaliśmy tylko z pierwszych pochodnych (warunek konieczny, niewystarczający).

Przybliżone (bardziej konkretne) wnioski fizyczne z powyższego równania możemy wyciągnąć stosując rozwinięcia Taylora wokół p_{wsp}

$$g_1(p_1, T) = g_1\left(p + \frac{2\gamma}{R}, T\right) = g_1(p_{wsp}, T) + \left. \frac{\partial g_1}{\partial p_{wsp}} \right|_T \left(p + \frac{2\gamma}{R} - p_{wsp} \right) + \dots$$

oraz

$$g_0(p, T) = g_0(p_{wsp}, T) + \left. \frac{\partial g_0}{\partial p_{wsp}} \right|_T \left(p - p_{wsp} \right) + \dots$$

oraz pamiętając, że $\partial g_0 / \partial p_{wsp} = v_0(p_{wsp}(T), T)$ oraz $\partial g_1 / \partial p_{wsp} = v_1(p_{wsp}(T), T)$.

Podstawiając do wzoru $\partial G_{tot} / \partial n_1 = 0 = \dots$ otrzymujemy ostatecznie przybliżony wzór, który musi być spełniony w przypadku równowagi fazowej pomiędzy kroplą i parą

$$\frac{\partial G_{tot}}{\partial n_1} = 0 \approx (v_1 - v_0) (p - p_{wsp}(T)) + v_1 \frac{2\gamma}{R}.$$

Ciągle jest to warunek konieczny (niewystarczający).

Sprawdzimy teraz czy rzeczywiście nasze zadanie aby $\partial G_{tot} / \partial n_1$ było zerem jest spełnione przy założonym ciśnieniu p i temperaturze T ?

Objętość molowa fazy gazowej jest dużo mniejsza niż objętość molowa fazy ciekłej, tzn. $v_1 - v_0 \ll 0$. Jeżeli ponadto $p < p_{wsp}(T)$ to $\partial G_{tot} / \partial n_1 > 0$

i o równowadze termodynamicznej nie może być mowy. Innymi słowy przy ciśnieniu mniejszym od ciśnienia pary nasyconej $p_{wsp}(T)$ nie ma równowagi. Całkowita entalpia swobodna rozpatrywana (w przybliżeniu) jedynie jako funkcja zmiennej n_1 jest funkcją rosnącą od n_1 . Ponieważ system dąży do równowagi czyli do minimum entalpii swobodnej G_{tot} więc naturalnym procesem będzie zmniejszanie się n_1 . Kropla natychmiast wyparuje niezależnie od tego czy jej promień R jest mały czy duży.

Rozważmy więc przeciwny przypadek, gdy para jest nieznacznie przesycona $p > p_{wsp}(T)$. Oczywiście dla systemu makroskopowego taka sytuacja też nie odpowiada równowadze - para musi się skroplić. W praktyce jednak stan pary przesyconej może się okazać metatrwałą - czyli do procesu skroplenia nie dochodzi przez jakiś czas. Tutaj jednak (w obecnym przypadku) interesuje nas bardziej sama kropelka. Widzimy, że pierwszy człon z prawej strony w

$$\frac{\partial G_{tot}}{\partial n_1} \approx (v_1 - v_0) (p - p_{wsp}(T)) + v_1 \frac{2\gamma}{R}.$$

jest ujemny a drugi zawsze dodatni. Istnieje więc możliwość zerowania się naszej pochodnej cząstkowej jeśli tylko dobierzemy odpowiednio promień kropki R . Przy tzw. promieniu krytycznym $R_{kryt}(T)$ zdefiniowanym równością

$$(v_1 - v_0) (p - p_{wsp}(T)) + v_1 \frac{2\gamma}{R_{kryt}} = 0$$

lub równoważnie

$$R_{kryt}(T) = \frac{2\gamma v_1(p_{wsp}(T), T)}{\left(v_0(p_{wsp}(T), T) - v_1(p_{wsp}(T), T) \right) (p - p_{wsp}(T))}$$

sama kropla mogłaby znajdować się w stanie równowagi termodynamicznej. W praktyce jednak widzimy, że mimo przesylenia pary dla przypadku zbyt małego promienia $R < R_{kryt}$

$$\frac{\partial G_{tot}}{\partial n_1} \approx (v_1 - v_0) (p - p_{wsp}(T)) + v_1 \frac{2\gamma}{R} > 0$$

kropla znów wyparuje (pomimo przesylenia pary !!!). Natomiast przy R większym od krytycznego, tzn.. dla $R > R_{kryt}$ będziemy mieli

$$\frac{\partial G_{tot}}{\partial n_1} \approx (v_1 - v_0) (p - p_{wsp}(T)) + v_1 \frac{2\gamma}{R} < 0$$

czyli, że G_{tot} traktowana (znów w przybliżeniu) jedynie jako funkcja n_1 jest funkcją malejącą. Naturalny kierunek zmian takiej funkcji czyli dążność do

minimum całkowitej entalpii swobodnej przekłada się więc na zwiększanie się n_1 . Kropla więc samorzutnie znacznie powiększa swoje wymiary - czyli dojdzie do właściwej kondensacji.

Podsumowanie. W przesyconej parze wodnej kropelki kondensującej się cieczi będą powiększać swoją objętość jedynie wtedy jeżeli ich promień jest odpowiednio duży. Zbyt małe kropelki samorzutnie wyparują. Dlatego też kondensacja słabo przesyconej pary wodnej wymaga istnienia centrów kondensacji, np. zanieczyszczeń których obecność lokalnie może zniwelować efekty napięcia powierzchniowego (tzn. natychmiastowe parowanie zbyt małych kropelek).

Uwaga: nasze rozważania oparliśmy na założeniu słabego przesyconia pary wodnej $p \approx p_{wsp}$. Mogliśmy więc stosować rozwinięcia Taylora i urywać je na pierwszych wyrazach. Dla silnie przesyconej pary wodnej takie przybliżenia przestają być słuszne.

Uwaga: w podobny sposób, stosując identyczne wyprowadzenia możemy rozpatrzeć proces wrzenia w cieczy przegrzanej w której powstają pęcherzyki pary. Zbyt małe pęcherzyki będą się rozpadać. Dopiero odpowiednio duże będą się powiększać rozpoczynając właściwy proces wrzenia. Tutaj też znajdziemy promień krytyczny. Ogólnie biorąc bardzo czysta ciecz (bez zanieczyszczeń) może być znacznie przegrzana bez rozpoczęcia wrzenia. Doświadczalnicy stwierdzają że przegrzanie czystej cieczy jest znacznie łatwiejsze niż utrzymanie czystej pary przesyconej w stanie metatrwałym - bez skraplania.

T.39. Dla ustalenia uwagi przypomnijmy sobie standardowe wyprowadzenie warunków równowagi dla systemu - jeszcze bez pola potencjału. W najprostszym przypadku różniczka całkowitej energii wewnętrznej dU dana jest wzorem

$$dU = \sum_{\alpha,i} dU_{\alpha,i} = \sum_{\alpha,i} \left\{ T_{\alpha,i} dS_{\alpha,i} - p_{\alpha,i} dV_{\alpha,i} + \mu_{\alpha,i} dn_{\alpha,i} \right\}$$

Wskaźnik grecki - α numeruje różne składniki a wskaźnik łaciński - i różne fazy (gazową, ciekłą, stałą). Najogólniej więc biorąc wprowadzamy dla każdego składnika i jego konkretnej fazy osobną temperaturę $T_{\alpha,i}$, entropię $S_{\alpha,i}$, ciśnienie $p_{\alpha,i}$, objętość $V_{\alpha,i}$, molowy potencjał chemiczny $\mu_{\alpha,i}$ i liczbę moli $n_{\alpha,i}$.

Część zmiennych jest zależnych więc aby je wyeliminować stosujemy metodę mnożników Lagrange'a. Wypisujemy więc zależności wraz założeniami. Są

to

$$\begin{aligned}\sum_{\alpha,i} S_{\alpha,i} &= S_{tot} = \text{const}, \\ \sum_{\alpha,i} V_{\alpha,i} &= V_{tot} = \text{const}, \\ \sum_i n_{\alpha,i} &= n_{\alpha} = \text{const}_{\alpha}\end{aligned}$$

Nasze założenia więc to stałość całkowitej entropii, stałość całkowitej objętości i zasada zachowania masy dla każdego składnika osobno. Dodatkowo - brak jest pracy nieobjętościowej, tzn. $\overline{DW} = 0$. W takich warunkach szukamy minimum warunkowego dla całkowitego U wprowadzając zespół $\{\lambda\}$ mnożników Lagrange'a. Nasz warunek (konieczny) równowagi zapisujemy jako:

$$dU = \sum_{\alpha,i} \left\{ T_{\alpha,i} dS_{\alpha,i} - p_{\alpha,i} dV_{\alpha,i} + \mu_{\alpha,i} dn_{\alpha,i} - \lambda_S dS_{\alpha,i} - \lambda_V dV_{\alpha,i} - \lambda_{\alpha} dn_{\alpha,i} \right\}$$

Zerowanie różniczki zupełnej z mnożnikami prowadzi do następujących warunków (wymienionych wcześniej w temacie zadania):

$$T_{\alpha,i} = \lambda_S, \quad p_{\alpha,i} = \lambda_V, \quad \mu_{\alpha,i} = \lambda_{\alpha}$$

słusznych dla każdego α oraz i . Mamy więc tylko jedną temperaturę, tylko jedno ciśnienie i każda faza konkretnego składnika (z osobna) musi mieć identyczny molowy potencjał chemiczny.

To nieco przydługie wyprowadzenie przytoczyliśmy w całości gdyż dosyć łatwo wprowadzić jest w nie małe formalne zmiany które odpowiadają zmienionej sytuacji - czyli wprowadzeniu pola potencjału.

Otóż musimy zauważyć że obecnie znika uproszczenie związane z jednorodnością systemu. Najprościej będzie podzielić całą objętość V na sztywne i małe (ale ciągle makroskopowe) komórki. W każdej takiej komórce przyjmujemy, że wartość potencjału Θ jest w przybliżeniu stała. Formalnie możemy powiedzieć, że przy każdym ustalonym α oraz i powinniśmy wprowadzić nowy wskaźnik r który numeruje komórki przestrzenne. W komórce przestrzennej której środek wyznaczony jest przez r dla samej fazy i będziemy mieli jeszcze jedną modyfikację związaną z tym że energia wewnętrzna powiększona będzie o energię potencjalną a więc będziemy mieli

$$dU_{\alpha,i,r} = T_{\alpha,i,r} dS_{\alpha,i,r} - p_{\alpha,i,r} dV_{\alpha,i,r} + \mu_{\alpha,i,r} dn_{\alpha,i,r} + m_{\alpha} \Theta(\mathbf{r}) dn_{\alpha,i,r}$$

gdzie wskaźnik \mathbf{r} odpowiada konkretnemu położeniu przestrzennemu \mathbf{r} i gdzie m_α to masa molowa (jednego mola składnika α). Przypominamy że potencjał definiujemy zawsze na jednostkę masy i dlatego $m_\alpha \Theta(\mathbf{r}) dn_{\alpha,i,\mathbf{r}}$ jest zmianą energii potencjalnej związanej z zmianą masy składnika α , fazy i w komórce \mathbf{r} , tzn. z $m_\alpha dn_{\alpha,i,\mathbf{r}}$.

Zależności pomiędzy zmiennymi są obecnie

$$\begin{aligned}\sum_{\alpha,i,\mathbf{r}} S_{\alpha,i,\mathbf{r}} &= S_{tot} = \text{const}, \\ \sum_{\alpha,i} V_{\alpha,i,\mathbf{r}} &= \text{const}_{\mathbf{r}}, \\ \sum_{i,\mathbf{r}} n_{\alpha,i,\mathbf{r}} &= n_\alpha = \text{const}_\alpha\end{aligned}$$

Wprowadzmy więc znów mnożniki Lagrange'a i dostajemy:

$$\sum_{\alpha,i,\mathbf{r}} dU_{\alpha,i,\mathbf{r}} = \sum_{\alpha,i,\mathbf{r}} \left\{ T_{\alpha,i,\mathbf{r}} dS_{\alpha,i,\mathbf{r}} - p_{\alpha,i,\mathbf{r}} dV_{\alpha,i,\mathbf{r}} + \mu_{\alpha,i,\mathbf{r}} dn_{\alpha,i,\mathbf{r}} + m_\alpha \Theta(\mathbf{r}) dn_{\alpha,i,\mathbf{r}} - \lambda_S dS_{\alpha,i,\mathbf{r}} - \lambda_{\mathbf{r}} dV_{\alpha,i,\mathbf{r}} - \lambda_\alpha dn_{\alpha,i,\mathbf{r}} \right\} = 0$$

skąd wynika, że

$$\begin{aligned}T_{\alpha,i,\mathbf{r}} &= \lambda_S, \\ p_{\alpha,i,\mathbf{r}} &= \lambda_{\mathbf{r}}, \\ \mu_{\alpha,i,\mathbf{r}} + m_\alpha \Theta(\mathbf{r}) &= \lambda_\alpha\end{aligned}$$

Tak więc ciągle mamy jedną temperaturę systemu ale nie mamy jednego ciśnienia. Jedynie w punkcie o współrzędnych \mathbf{r} różne fazy, różnych składników mają takie same ciśnienie.

Największa zmiana dotyczy molowego potencjału chemicznego (dla każdego składnika α osobno).

Mianowicie dla składnika α mamy równość zrenormalizowanych potencjałów chemicznych poszczególnych faz. Czynnikiem renormalizujący potencjał chemiczny (w każdym punkcie o współrzędnych \mathbf{r}) ma postać $m_\alpha \Theta(\mathbf{r})$. Ostatecznie więc zamiast starego wzoru $\mu_{\alpha,i} = \mu_\alpha$ mamy nowe wzory. Osobno (i niezależnie) dla każdego z α zachodzi

$$\mu_{\alpha,i,\mathbf{r}} + m_\alpha \Theta(\mathbf{r}) = \text{const}.$$

Stała *const* jest zależna od α i niezależna od tego jakie jest położenie r i jaka jest faza i .

T.40. /i/ Korzystamy z wyników zadania T.39 i otrzymujemy

$$\mu + m_0 g z = k_B T \ln(\rho \lambda_T^3) + m_0 g z = \text{const}$$

(Zmienna przestrzenna r redukuje się tu do jednego wymiaru, tzn. zamiast r piszemy tylko z). Dla przypadku ustalonej temperatury T i korzystając z równania stanu gazu doskonałego $p = nRT/V$ czyli z proporcjonalności ρ i ciśnienia p dostajemy dla ustalonego z i dla referencyjnego $z = 0$ tożsamość

$$k_B T \ln(p(z)) + m_0 g z + C(T) = k_B T \ln(p(0)) + m_0 g \cdot 0 + C(T)$$

gdzie $C(T)$ jest (nieinteresującą nas obecnie) stałą zależną od temperatury.

Upraszczając uzyskujemy wzór (historycznie nazywany wzorem barometrycznym):

$$p(z) = p(0) \exp\left(-\frac{m_0 g z}{k_B T}\right)$$

pokazujący, że ciśnienia gazu (przy stałej temperaturze) eksponencjalnie zmienia się ze wzrostem wysokości. Bardzo wysoko nad powierzchnią ziemi ciśnienie jest praktycznie zerowe.

/ii/ Przypadek wirówki jest trudny gdyż mamy tutaj do czynienia z nieinercyjnym układem odniesienia. Jeżeli jednak cały układ i jego poszczególne części obracają się z częstością ω to w układzie odniesienia związanym sztywno z obracającym się układem na masę w objętości dV położoną w odległości r od osi obrotu działa tzw. siła odśrodkowa równa $\omega^2 r \rho dV$. W tymże układzie działanie tej siły możemy zamodelować przez fikcyjny potencjał (na jednostkę masy) równy $\Theta(r) = -\frac{1}{2} \omega^2 r^2$. Znak minus odpowiada kierunkowi siły odśrodkowej (skierowanej od osi obrotu). Korzystając znów z wyników zadania T.39 piszemy

$$\mu - \frac{1}{2} m_0 \omega^2 r^2 = k_B T \ln(\rho \lambda_T^3) - \frac{1}{2} m_0 \omega^2 r^2 = \text{const}$$

. Odpowiednio upraszczając (i korzystając jak w punkcie /i/ z równania stanu gazu doskonałego) otrzymujemy ostatecznie wzór dosyć podobny do wzoru barometrycznego

$$p(r) = p(0) \exp\left(\frac{m_0 \omega^2 r^2}{2k_B T}\right)$$

Ciśnienie gazu rośnie zatem bardzo szybko z odległością od osi obrotu.

Uwaga: Jakościowo istotne zmiany ciśnienia gazu w ziemskim polu grawitacyjnym zachodzą na odległościach rzędu kilku kilometrów. Na ultrawirówce (przykładowo 2000 obrotów na sekundę) istotne zmiany zachodzą już na odległościach rzędu kilku centymetrów od osi obrotu.

Zadania z fizyki statystycznej

S.1. Mamy roztwór molekuł rozpuszczonych w obojętnym rozpuszczalniku z których każda może znajdować się w stanie podstawowym (o energii E_0) lub w stanie wzbudzonym (o energii $E_0 + \epsilon$; istnienie wyżej wzbudzonych stanów energetycznych zaniedbujemy). Zakładamy prosty model: /i/ roztwór jest bardzo rozcieńczony tak, że oddziaływanie molekuł pomiędzy sobą można zaniedbać (jak w gazie doskonałym); /ii/ molekula w stanie podstawowym i molekula wzbudzona oddziałują z rozpuszczalnikiem tak samo. W ramach tego modelu (i zakładając równowagę termodynamiczną) obliczyć jaki procent molekuł jest w stanie wzbudzonym. Temperatura i objętość są ustalone. Liczbę molekuł oznaczamy przez N . Ponadto temperatura jest dosyć niska przez co rozumiemy silną nierówność: $\epsilon/(k_B T) \ll 1$. Wskazówka: rozważyć układ z n wzbudzonymi molekułami, obliczyć jego energię swobodną i skorzystać z warunku ekstermum energii swobodnej (dla przypadku równowagi termodynamicznej).

S.2. Układ składa się z N nie oddziałujących cząsteczek. Każda z nich z jednakowym prawdopodobieństwem może znajdować się w jednym z dwóch stanów o energiach $\pm E_0$. Stosując układ mikrokanoniczny udowodnić, że gdy całkowita energia układu E_{tot} jest większa od zera $E_{tot} > 0$ to formalna temperatura statystyczna układu T zdefiniowana jako

$$T^{-1} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{E_{tot}}$$

jest ujemna.

S.3. Przyjmijmy, że średnia energia E dla $N = 10^{23}$ cząsteczek gazu doskonałego o temperaturze 300 K zgodnie ze wzorem $\bar{E} = 3Nk_B T/2$ wynosi 630 J. Metodą rozkładu mikrokanonicznego obliczyć jak zwiększy się liczba mikrostanów tego układu gdy gaz pochłonie jeden kwant promieniowania elektromagnetycznego o długości fali $\lambda = 10^{-7}$ m. Wskazówka: zgodnie z mechaniką kwantową energia kwantu wynosi $\hbar\omega = hc/\lambda = 2 \cdot 10^{-18}$ J gdzie c to prędkość światła, ω to częstość kołowa, h to stała Plancka a $\hbar = h/(2\pi)$.

Uwaga: Temperatura statystyczna zasadniczo określana jest tylko dla

rozkładu kanonicznego (tzn., gdy układ nie jest izolowany i może z otoczeniem wymieniać energię). W rozkładzie mikrokanonicznym określimy temperaturę statystyczną T formalnie jako $T^{-1} = \partial S / \partial E$ (czyli tak samo jak w rozkładzie kanonicznym). Również zamiast średniej energii w rozkładzie mikrokanonicznym mamy do czynienia po prostu z ustaloną energią całkowitą układu (izolowanego od otoczenia).

Zauważmy, że metodami termodynamiki statystycznej można wykazać, że dla układu makroskopowego opisywanie go za pomocą rozkładu mikrokanonicznego równoważne jest opisowi za pomocą rozkładu kanonicznego.

S.4. Jak zmienia się z wysokością (dla ustalonej temperatury T) ciśnienie znajdujące się w jednorodnym polu grawitacyjnym gazu doskonałego. Przyjmujemy że masa pojedynczej cząsteczki gazu m jest znana. Energia potencjalna cząsteczki dana jest wzorem $m g z$ (g – przyspieszenie grawitacyjne, z – wysokość). Zastosować metodę rozkładu kanonicznego.

S.5. Liczbę stanów dN dla n klasycznych (kwasyklasycznych) cząstek opisywanych w formalizmie dn -wymiarowej przestrzeni fazowej o współrzędnych przestrzennych $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$ i pędowych $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_n$ a mieszczących się w pojedynczej (mikroskopowej) komórce tejże przestrzeni fazowej określa się wzorem:

$$dN = h^{-n} d^n r d^n p$$

dla $d = 1$, tzn. gdy \mathbf{r}_1 wektor położenia cząstki nr. 1 jest jednowymiarowy (ruch ograniczony do prostej), podobnie dla cząstki nr. 2, ..., itd. Stała Plancka oznaczona jest przez h .

Analogicznie mamy dla $d = 2$ (płaszczyzna, tzn. $\mathbf{r}_1 = (x_1, y_1)$)

$$dN = h^{-2n} d^{2n} r d^{2n} p$$

oraz dla trzech wymiarów (tzn. gdy $\mathbf{r}_1 = (x_1, y_1, z_1), \mathbf{r}_2 = (x_2, y_2, z_2), \dots$)

$$dN = h^{-3n} d^{3n} r d^{3n} p$$

Najprostszy przypadek powyższych wzorów zachodzi dla przypadku jednej cząstki w jednym wymiarze, tzn. dla $n = 1, d = 1$ gdy mamy

$$dN = h^{-1} dx dp$$

(wskaźniki w tym wypadku są niepotrzebne). Przyjmijmy dodatkowo, że mamy do czynienia ze swobodną cząstką kwantową (tylko energia kinetyczna) uwięzioną w studni kwantowej (o wertykalnych, nieskończenie wysokich ściankach potencjału) o szerokości (przestrzennej) L .

Udowodnij ten ostatni wzór posługując się modelem swobodnej cząstki kwantowej w nieskończonej studni potencjału, tzn. przyjmując, że cząstka (w pojedynczym czystym stanie kwantowym) może być opisywana jako fala stojąca o długości λ o węzłach umieszczonych na ściankach tzn. fala musi spełniać relację $k\lambda/2 = L$ gdzie k to dowolna nieujemna liczba całkowita.

S.6. Przez gaz doskonały rozumiemy następujący model. Mamy układ N identycznych klasycznych cząstek każda o masie m . Stan każdej cząstki (o numerze i , gdzie $i = 1, 2, 3, \dots, N$) opisywany jest przez (3-wymiarowy) wektor położenia \mathbf{r}_i i wektor pędu \mathbf{p}_i . Energia tego układu to czysta energia kinetyczna. Potencjał oddziaływania ignorujemy (ustalamy że ma wartość zerową). Tak więc cząstki nie rozpraszają się na sobie i nie odbijają od siebie; jedyne odbicia to doskonale sprężyste odbicia od ścianek makroskopowego pojemnika o objętości V w którym zamknięty jest gaz. Cząstki traktujemy jako klasycznie nierozróżnialne, tzn. jeśliby pozamienić miejscami numery poszczególnych cząstek to nie będziemy w stanie wykryć takiej operacji (ani stwierdzić, że wogóle miała miejsce).

Wyliczyć sumę statystyczną (metodą rozkładu kanonicznego), oraz za jej pomocą entropię, energię wewnętrzną, ciepło właściwe (na jedną cząstkę gazu, przy ustalonej objętości) i równanie stanu. Przy obliczaniu sumy statystycznej posłużyć się kwasiklasycznym wzorem na liczbę stanów w przestrzeni fazowej (patrz zadanie S.5.).

S.7. Pewien układ można podzielić na dwie części (o numerach 1 i 2) o niezależnych mikrostanach oznaczonych odpowiednio Q_1, Q_2 . Mikrostan całości Q określony jest jako $Q = (Q_1, Q_2)$. Pokazać, że gdy mikroskopową energię układu da się zapisać w postaci jako sumę części składowych $E(Q) = E_1(Q_1) + E_2(Q_2)$ to wtedy suma statystyczna (w formalizmie układu kanońicznego) całości jest iloczynem cząstkowych sum statystycznych dla części numer 1 i numer 2, tzn. $Z = Z_1 \cdot Z_2$. *Uwaga: twierdzenie to w sposób trywialny uogólnia się na układy składające się z więcej niż z 2-ch części.*

S.8. Gaz doskonały (zdefiniowany jak w zadaniu S.6.) jest mieszaniną N_1 cząstek o masie m_1 i N_2 cząstek o masie m_2 . W obrębie każdej grupy (z osobna) cząstki są klasycznie nierozróżnialne (natomiast cząstki m_1 można odróżnić od cząstek m_2). Znaleźć sumę statystyczną całości (w formalizmie rozkładu kanonicznego), energię, równanie stanu, itd.

S.9. Obliczyć średnią energię cząsteczki gazu doskonałego (rozkład kanońiczny). Temperatura T jest znana.

S.10. Obliczyć średnią kwadratu prędkości cząstki gazu doskonałego będącego mieszaniną N_1 cząstek o masie m_1 i N_2 cząstek o masie m_2 (porównaj zadanie S.8.)

S.11. Jaka jest gęstość prawdopodobieństwa, że dana cząsteczka gazu doskonałego (jednoskładnikowego - o masie m) o temperaturze T ma energię

E ?

S.12. Rozpatrujemy gaz doskonały N klasycznych nieoddziaływujących molekuł w temperaturze T . Każda molekula ma dipolowy moment magnetyczny μ dowolnie zorientowany. Gdy na gaz nałożone jest zewnętrzne jednorodne pole magnetyczne (o znanym wektorze indukcji magnetycznej \mathbf{B}) w systemie pojawia się niezerowa magnetyzacja. Przyjmujemy, że oddziaływanie momentów magnetycznych z polem ma postać klasyczną. Obliczyć średni moment magnetyczny (na jedną molekułę). Zaniebawić oddziaływanie magnetyczne dipol-dipol molekuł pomiędzy sobą.

S.13. Wykazać, że dla układu opisywanego rozkładem kanonicznym zachodzi relacja

$$\langle (E - \bar{E})^2 \rangle = k_B T^2 C_V$$

gdzie \bar{E} to średnia energia układu i gdzie $\langle \dots \rangle$ także oznacza średnią. Przez C_V oznaczamy pojemność cieplną układu przy stałej objętości. Sprawdzić, że dla klasycznego gazu doskonałego (N cząsteczek) w szczególności zachodzi

$$\frac{\langle (E - \bar{E})^2 \rangle}{\bar{E}^2} = \frac{2}{3N}.$$

S.14. Rozważmy następujący układ: atomy gazu (doskonałego) emitują monochromatyczne światło o długości fali λ_0 (w układzie spoczynkowym emitującego atomu). Wskutek termicznego ruchu atomów i efektu Dopplera dla pojedynczego atomu o składowej prędkości v_z (wzdłuż osi od atomu do obserwatora) obserwujemy długość fali λ gdzie $\lambda = \lambda_0 \left(1 + \frac{v_z}{c}\right)$ a c oznacza prędkość światła. Obliczyć rozkład natężenia promieniowania $I(\lambda)$ gazu złożonego z N atomów. Celem dokonania normalizacji przyjmujemy, że całkowita energia (na sekundę) wypromieniowywana przez układ jest dana przez $I_0 N$ gdzie I_0 jest stałą.

S.15. Wykazać, że dla wysokich temperatur ciepło właściwe c_V (molowe - tzn. na jeden mol) sieci krystalicznej jest w przybliżeniu równe $3k_B T$. Wskazówka: potencjały oddziaływania pomiędzy atomami (w kryształach) można rozwinąć w szereg Taylora. Rozwinięcia należy dokonać wokół punktów równowagi atomów gdyż wówczas człony liniowe rozwinięcia znikają (warunek ekstremum). Pozostają człony kwadratowe i wyższe, które w pierwszym przybliżeniu możemy zaniebawić (tzw. przybliżenie harmoniczne czyli kwadratowe). Energia całego kryształu staje się wtedy symetryczną, rzeczywistą formą kwadratową (w pędach i w położeniach a precyzyjniej w odchyleniach od położenia równowagi atomów) którą to formę można zdiagnozować. Taka diagonalizacja oznacza, że energia kryształu rozpada się na oddzielne przyczynki do energii pochodzące od $3N$ niezależnych oscylatorów harmonicznym o różnych ω - częstościach własnych. Formalnie liczbę oscylatorów o częstościach zawartych w przedziale $(\omega, \omega + d\omega)$ możemy oznaczyć przez $\rho(\omega)d\omega$ gdzie funkcja

$\rho(\omega)$ nosi nazwę funkcji gęstości stanów. Funkcja ρ jest dosyć trudna do wyliczenia ale wiemy o niej przynajmniej to, że spełnia regułę $\int \rho(\omega) d\omega = 3N$ czyli, że po scałkowaniu musi dać całkowitą liczbę oscylatorów. Tą funkcją należy się posłużyć przy rozwiązaniu zadania. **Dygresja.** Energia oscylatora opisywanego metodami mechaniki kwantowej może być równa $\frac{1}{2}\omega\hbar + n\omega\hbar$ gdzie $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ to liczba kwantowa oscylatora a przez \hbar oznaczamy tzw. przekreśloną stałą Plancka. Drgania dla $n = 0$ nazywają się drganiami zerowymi i na ogół (choć nie zawsze) są zaniechane. W niniejszym zadaniu przyjmujemy, że dla wysokich temperatur T kryształu faktycznie drgania zerowe są zaniechane.

S.16. Znaleźć zależność ciepła właściwego kryształu od temperatury w obszarze bardzo niskich temperatur. Założyć przy tym że drgania sieci krystalicznej o małej energii to fale akustyczne o częstości kątowej, która jest wprost proporcjonalna do pędu \mathbf{p} związanego z daną falą: $\hbar\omega = v|\mathbf{p}|$ gdzie v oznacza prędkość fali w kryształach. W rzeczywistości v nie jest stałą - zależy od kierunku propagacji fali i od faktu czy atomy drgają wzdłuż kierunku propagacji (tzw. drgania podłużne) czy też poprzecznie do kierunku propagacji (tzw. drgania poprzeczne). W trzech wymiarach dla danego kierunku mamy jedną falę podłużną i dwie fale poprzeczne.

Dla uproszczenia przyjmiemy, że mamy do czynienia z jedną stałą prędkością czyli z średnią wartością v .

Wskazówka: dla bardzo niskich temperatur wystarczy rozpatrywać wzbudzenia kryształu o niskiej energii. Ewentualne drgania o wysokiej energii należy zaniechać ponieważ reprezentujące je oscylatory w niskiej temperaturze mają praktycznie zerowe prawdopodobieństwo wystąpienia w stanie wzbudzonym (tylko drgania zerowe). Dygresja: drgania o wysokiej energii to tzw. fonony optyczne; występują one gdy w tzw. prymitywnej komórce elementarnej kryształu występuje więcej niż jeden atom; przykładowo występują one dla kryształu soli - NaCl.

S.17. Rozważmy modelowy układ składający się z N bardzo słabo oddziaływujących drobin z których każda może być albo w swoim stanie podstawowym albo w stanie wzbudzonym. Przyjmijmy, że energia drobin w stanie podstawowym jest zerowa (jest to tylko ustalenie pozycji zera na skali energetycznej) a w stanie wzbudzonym wynosi ona ϵ . (przyjmujemy dodatkowo, że drobin są klasycznie rozróżnialne). Metodą rozkładu kanonicznego wyliczyć jaki w temperaturze T jest dodatek do energii wewnętrznej układu pochodzący od wzbudzonych drobin a co wynika z tego jaka przeciętnie liczba drobin jest wzbudzona. (Uwaga: zadanie to jest zasadniczo identyczne z zadaniem S.1. Tutaj jednak mamy posłużyć się nieco inną metodą.

S.18. Układ otwarty znajduje się w równowadze z termostatem o temper-

aturze T i ze zbiornikiem (identycznych) cząstek o potencjale chemicznym μ . Przyjmujemy, że cząstki są identyczne i klasycznie nierozróżnialne (dokładnie tak jak cząstki gazu doskonałego) i że ich wzajemne oddziaływania są zaniedbywalnie małe. Posługując się formalizmem dużego rozkładu kanonicznego wykazać, że prawdopodobieństwo P_n znalezienia w układzie dokładnie n cząstek jest dane wzorem

$$P_n = \exp(-\bar{n}) \frac{(\bar{n})^n}{n!}$$

gdzie \bar{n} to średnia liczba cząstek w układzie.

Rozwiązania zadań z fizyki statystycznej

S.1. Ponieważ $\epsilon/(k_B T) \ll 1$ więc spodziewamy się, że średnia liczba wzbudzonych molekuł n mimo, że jest wielkością makroskopową to i tak jest znacznie mniejsza od N , tzn. $1 \ll n \ll N$. Dla ustalenia uwagi przyjmijmy, że znamy energię swobodną $F_0 = U_0 - T S_0$ hipotetycznego układu takiego gdzie wszystkie molekuły są w stanie podstawowym. (Oczywiście tak naprawdę nie wiemy ani jaka jest energia wewnętrzna U_0 ani jaka jest entropia S_0). Możemy jednak w przybliżeniu podać jaka będzie energia swobodna $F(n)$ układu w którym n molekuł uległo wzbudzeniu. Mianowicie

$$F(n) = F_0 + n \epsilon - k_B T \ln \binom{N}{n}$$

Na mocy założeń modelowych poczynionych w temacie zadania energia wewnętrzna układu wzrosła o $n \epsilon$. Entropia natomiast powiększyła się o tzw. entropię konfiguracyjną $S_{konf} = k_B \ln \binom{N}{n}$. Czynniki $\binom{N}{n}$ pokazuje na ile sposobów można wybrać n wzbudzonych spośród N molekuł (zakładamy, że molekuły jako duże obiekty są klasycznie rozróżnialne; tzn. nie ma tutaj powodu by wprowadzać kwantowe statystyki).

Gdyby wzbudzone molekuły oddziaływały inaczej z rozpuszczalnikiem (niż molekuły w stanie podstawowym) wtedy oczywiście wielkość $n \epsilon$ byłoby co najwyżej grubym przybliżeniem do przyrostu energii wewnętrznej układu. Podobnie byłoby z entropią.

Teraz pozostaje nam skorzystać z warunku równowagi termodynamicznej przy ustalonych T, V . Warunek ten to minimum całkowitej energii swobodnej F skąd wynikają warunki konieczne zerowania się odpowiednich pochodnych. W szczególności musimy mieć

$$\frac{\partial F(n)}{\partial n} = 0 = \frac{\partial}{\partial n} \left\{ n \epsilon - k_B T \ln \binom{N}{n} \right\}.$$

. *Uwaga:* W powyższym wzorze różniczkujemy po n tak jakby była to zmienna rzeczywista. Tymczasem jest to liczba całkowita. Dla $n \sim 1$ jest

to oczywiście niedopuszczalne. Natomiast w przypadku gdy $n \gg 1$ (oraz gdy $1/N \ll 1$) przybliżenie funkcji dyskretnej $F(n)$ przez funkcję ciągłą jest rozsądnym przybliżeniem. Wynikające stąd błędy procentowe (tzn względne) dla systemów makroskopowych są zanedbywalnie małe.

Ażeby wykonać różniczkowanie powinniśmy do symbolu Newtona zastosować wzór Stirlinga co jest możliwe gdyż $n \gg 1$, $N \gg 1$ oraz $(N-n) \gg 1$:

$$\ln \binom{N}{n} = \ln(N!) - \ln(n!) - \ln((N-n)!) \approx \\ N \ln(N) - n \ln(n) - (N-n) \ln(N-n) + \text{poprawki}$$

Tak jak dyskutowaliśmy to powyżej tak i tutaj zaniechanie poprawek daje błędy względne (procentowe) zanedbywalnie małe.

Wykonując trywialne różniczkowanie uzyskujemy choć przybliżony ale za to bardzo prosty końcowy wzór

$$n \approx N \exp(-\beta \epsilon)$$

gdzie $\beta = 1/(k_B T)$. Wzór ten jest całkiem dokładny jeśli tylko $n/N \ll 1$ oraz $\exp(-\beta \epsilon) \ll 1$.

S.2. Całkowita energia układu jest dana wzorem $E_{tot} = n E_0 - (N-n) E_0 = 2n E_0 - N E_0$ gdzie n to liczba cząstek o energii $+E_0$ (pozostałe odpowiadają energii $-E_0$). Przy ustalonym $E_{tot} > 0$ czyli ustalonym $n > N/2$ liczba możliwych mikrostanów $\Delta\Gamma(E_{tot})$ wynosi $\Delta\Gamma(E_{tot}) = \binom{N}{n}$. Jeśli przyjmiemy, że $N \gg 1$ a także $n \gg 1$ to symbol Newtona możemy przybliżyć za pomocą wzoru Stirlinga. Każdy mikrostan jest równoprawdopodobny, całkowita entropia informacyjna jest równa

$$S(E_{tot}) = k_B \ln \binom{N}{n} \approx k_B \left\{ N \ln(N) - n \ln(n) - (N-n) \ln(N-n) \right\}$$

Aby obliczyć T wystarczy zróżniczkować entropię po energii

$$T^{-1} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{E_{tot}} = \frac{1}{2E_0} \left. \frac{\partial S}{\partial n} \right|_n \approx \frac{k_B}{2E_0} \ln \left(\frac{N-n}{n} \right).$$

Dla $n > N/2$ argument logarytmu, tzn. $(N-n)/n$ jest mniejszy od jeden a więc logarytm jest ujemny. To oznacza, że $1/T$ (lub równoważnie T) jest ujemne.

S.3. Entropia gazu doskonałego dana jest (w rozkładzie mikrokanonicznym) jako

$$S/k_B = \ln(\Delta\Gamma(E)) \approx N \ln \left(\frac{N}{V} \right) + \frac{3N}{2} \ln(E) + \text{const.}$$

gdzie $\Delta\Gamma(E) = \ln(S/k_B)$ to liczba mikrostanów gdy energia całkowita gazu wynosi E .

Jeśli chcemy obliczyć o ile powiększyła się liczba mikrostanów gdy energia gazu powiększyła się do wartości $E + \hbar\omega = E + hc/\lambda$ to powinniśmy wyliczyć stosunek $\Delta\Gamma(E + \hbar\omega)/\Delta\Gamma(E)$:

$$\frac{\Delta\Gamma(E + \hbar\omega)}{\Delta\Gamma(E)} = \exp\left\{\frac{S(E + \hbar\omega) - S(E)}{k_B}\right\} = \exp\left\{\frac{3N}{2} \ln\left(\frac{E + \hbar\omega}{E}\right)\right\}.$$

Podstawiając do powyższego wzoru 630 J (za E), $2 \cdot 10^{-18}$ J za $\hbar\omega$ oraz $N = 10^{23}$ uzyskujemy:

$$\frac{\Delta\Gamma(E + \hbar\omega)}{\Delta\Gamma(E)} = \exp\left\{\frac{3}{2} \cdot 10^{23} \ln(1 + 0.3 \cdot 10^{-20})\right\} \approx \exp(500) \approx 10^{200}.$$

W powyższym dla funkcji logarytm zastosowaliśmy rozwinięcie Taylora (najniższego rzędu) $\ln(1 + x) \approx x$ co jest słuszne dla bardzo małych x .

S.4. Gęstość prawdopodobieństwa P na znalezienie jednej ustalonej cząsteczki gazu (doskonałego) o pędzie \mathbf{p} na wysokości z dana jest wzorem:

$$P(\mathbf{p}, z) = Z^{-1} \exp\left\{-\beta\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + mgz\right)\right\}.$$

Całkując po pędach (zweźnianie rozkładu prawdopodobieństwa) otrzymujemy gęstość prawdopodobieństwa zależną już tylko od z (pęd jest tutaj dowolny):

$$P(z) = \text{const} \exp(-\beta mgz).$$

Gęstość gazu (a w szczególności również gęstość na wysokości z) będzie proporcjonalna do $P(z)$:

$$\rho(z) = \rho_0 \exp(-\beta mgz)$$

gdzie ρ_0 jest stałą proporcjonalności a jednocześnie gęstością gazu na poziomie $z = 0$. Stosując równanie gazu doskonałego $p = (n/V)RT$ stwierdzające (między innymi) proporcjonalność gęstości gazu do ciśnienia (przy ustalonej temperaturze) otrzymujemy ostatecznie (znany nam już z termodynamiki fenomenologicznej) wzór barometryczny

$$p(z) = p_0 \exp(-\beta mgz)$$

gdzie p_0 to ciśnienie na poziomie $z = 0$.

S.4. Obliczmy ile stanów energetycznych dN_p ma rozważana cząstka kwantowa (w studni) jeżeli dopuścimy dowolne jej położenie. Zakładamy roboczo

hipotezę że wzór $dN = h^{-1} dx dp$ jest słuszny i wynik uzyskujemy całkując po wszystkich możliwych x :

$$dN_p = h^{-1} dp \int_0^L dx = h^{-1} L dp.$$

Teraz udowodnimy prawdziwość tego właśnie ostatniego wzoru. Rozważymy komórkę fazową w przestrzeni pędów cząstki:

$$p \in [p_0, p_0 + dp]$$

Ograniczamy się do tylko modułów p_0 ; dla komórki fazowej $[p_0, p_0 + dp]$ będzie więc $p_0 + dp > p_0$ a dp będzie mieć zakres zmienności od zero do plus nieskończoności. Zadajmy pytanie ile hipotetycznych fal stojących zmieści się w studni jeżeli $p \in [p_0, p_0 + dp]$?. Odpowiedź jest dosyć łatwa. Dla pędu dokładnie równego p_0 zgodnie ze wzorem de Broglie'a mamy

$$p_0 = \frac{h}{\lambda} = \frac{k_0 h}{2L}$$

gdzie k_0 jest ustaloną liczbą całkowitą dodatnią. Dla pędu dokładnie równego $p_0 + \Delta p$ będziemy mieli podobnie

$$p_0 + \Delta p = \frac{h}{\lambda + \Delta\lambda} = \frac{(k_0 + \Delta k)h}{2L}$$

gdzie $k_0 + \Delta k$ jest także liczbą całkowitą dodatnią (większą od k_0).

Dwa ostatnie wzory pozwalają wyliczyć k_0 oraz Δk za pomocą p_0 i dp :

$$k_0 = 2Lp_0/h, \quad k_0 + \Delta k = 2L(p_0 + \Delta p)/h$$

skąd ostatecznie zauważamy, że:

$$\Delta N_p \equiv \Delta k = (2L\Delta p)/h$$

gdzie Δp przebiega od zera do plus nieskończoności.

Ostatni wzór wyprowadzony został przy założeniu o module p , czyli dla fal stojących. Każda fala stojąca jest superpozycją fali biegnącej w lewo i fali biegnącej w prawo a więc w reprezentacji fal biegnących (p mogą być dodatnie i ujemne) ten sam wzór wygląda następująco

$$dN_p = L dp/h$$

gdzie dp przebiega od minus do plus nieskończoności. W ostatnim wzorze przeszliśmy od małych ale skończonych przyrostów Δp do infinitezymalnie

małych dp . (Takie przejście graniczne jest dozwolone jeżeli tylko mamy do czynienia z prawdziwymi układami makroskopowymi - byłoby jednak do zakwestionowania np. dla L o nanoskopowych rozmiarach).

Nasza robocza hipoteza (poczyniona na początku rozwiązywania zadania) uzyskała więc potwierdzenie.

S.6. Zaczniemy od zastanowienia się jak opisać mikrostan układu Q . Z tematu zadania wynika jednoznacznie, że każdy konkretny mikrostan opisywany jest zestawem $2N$ wektorów (tzn.za pomocą $6N$ współrzędnych):

$$Q = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$$

$$E(Q) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$$

Konieczne jest też małe zastrzeżenie: przestawienie miejscami konkretnych numerów cząstek nie prowadzi do nowego mikrostanu, ze względu na założoną klasyczną nierozróżnialność cząstek. Tak więc każdy konkretny mikrostan Q może być zapisany w $N!$ wariantach (Q', Q'', \dots - jak powyżej), które na pierwszy rzut oka mogą wyglądać różnie ale są identyczne (różnią się tylko nieistotną kolejnością ułożenia współrzędnych).

Suma statystyczna Z zapisana symbolicznie jako $Z = \sum_Q \exp(-\beta E(Q))$ przybierze więc w tym konkretnym przypadku postać $6N$ wielowymiarowej całki

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \int_V \dots \int_V d^{3N} p \ d^{3N} r \left\{ \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_{i,x}^2}{2m}\right) \right.$$

$$\left. \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_{i,y}^2}{2m}\right) \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_{i,z}^2}{2m}\right) \right\}$$

gdzie wektory pędu rozpisaliśmy na współrzędne $\mathbf{p}_1 = (p_{1,x}, p_{1,y}, p_{1,z}), \dots$ itd.

Dokładne potraktowanie klasycznej nierozróżnialności cząstek w powyższej całce byłoby kłopotliwe - więc ignorujemy je co prowadzi do wielokrotnego liczenia po tych samych stanach. Jeżeli jednak podzielimy nasz wynik przez $N!$ (jak powyżej) to błąd wielokrotnego liczenia zostanie skompensowany i otrzymamy poprawny wynik.

Zauważamy, że funkcja podcałkowa nie zależy wogóle od współrzędnych przestrzennych a jeśli tak to połowę całek wyliczamy od razu:

$$\int_V d^3 r_1 = V \quad \text{czyli} \quad \int_V \dots \int_V d^{3N} r = V^N.$$

Całki po pędach są niewiele trudniejsze. Ponieważ funkcja podcałkowa rozbija się naturalnie na iloczyn niezależnych funkcji cząstkowych tej samej postaci:

$$\exp\left(-\beta\frac{p_{1,x}^2}{2m}\right) \cdot \exp\left(-\beta\frac{p_{1,y}^2}{2m}\right) \cdots \exp\left(-\beta\frac{p_{N,z}^2}{2m}\right)$$

to całka wielkrotna po pędach rozbija się na iloczyn całek jednowymiarowych

$$\int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \cdots \right\} = \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta\frac{p_{1,x}^2}{2m}\right) \right] \cdot \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta\frac{p_{1,y}^2}{2m}\right) \right] \cdots =$$

$$\left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta\frac{p_{1,x}^2}{2m}\right) \right]^{3N} = \left[\frac{2m\pi}{\beta} \right]^{\frac{3N}{2}}$$

gdzie skorzystaliśmy z tablicowego wzoru na całkę funkcji gaussowskiej $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha p^2) dp = \sqrt{(\pi/\alpha)}$. Ostatecznie

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \left[\frac{2m\pi}{\beta} \right]^{\frac{3N}{2}}.$$

Przy okazji zrobimy dosyć ważną dygresję. Otóż gdybyśmy policzyli symę statystyczną Z_1 dla dokładnie jednej cząsteczki ($N = 1$) to wynik oczywiście byłby następujący:

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} \left[\frac{2m\pi}{\beta} \right]^{\frac{3}{2}}.$$

czyli innymi słowy dla n cząsteczek mamy:

$$Z = \frac{1}{N!} (Z_1)^N$$

Warto zastanowić się nad taką postacią - wynika ona bezpośrednio z tezy omawianej nieco później (w zadaniu S.7.) plus z klasycznej nierozróżnialności cząstek.

Kończymy dygresję. Teraz, przypominając, że $\beta = 1/(k_B T)$ na energię swobodną $F = -k_B T \ln(Z)$ otrzymujemy

$$F = -k_B T \ln(Z) = -k_B T \left\{ N \ln(V) + \frac{3N}{2} \ln(T) - \ln(N!) + 3N \ln \left(\sqrt{\frac{2m\pi k_B}{h^2}} \right) \right\}$$

a na energię wewnętrzną $U = \partial(\beta F)/\partial\beta$ otrzymujemy

$$U = \frac{3N}{2} k_B T$$

Pojemność cieplna układu (przy stałej objętości) wynosi

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \frac{3N}{2} k_B$$

a ciepło właściwe na jedną cząsteczkę

$$c_V = \frac{C_V}{N} = \frac{3}{2} k_B$$

Entropię wyliczamy ze wzoru $F = U - TS$ (znamy już F oraz U):

$$S = \frac{U - F}{T} = k_B \left\{ N \ln(V) + \frac{3N}{2} \ln(T) - \ln(N!) + 3N \ln \left[\sqrt{\frac{2m\pi k_B}{h^2}} \right] \right\} =$$

$$k_B N \left\{ \ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln(T) + \text{const} \right\}$$

Ostatnia postać wzoru na S (druga linijka) w sposób jawny eksponuje ekstensywność entropii czyli proporcjonalność S do N dla dużych N (przy ustalonej temperaturze T i gęstości V/N). Aby ją uzyskać zastosowaliśmy przybliżony wzór Stirlinga $\ln(N!) = N \ln(N) +$ poprawki bardzo dobrze stosujący się dużych N w tym sensie że $\lim_{N \rightarrow \infty} (\text{poprawki}/N) = 0$ (innymi słowami względny lub procentowy błąd poprawki jest zaniedbywalnie mały dla N rzędu liczby Avogadro)

Pozostaje nam jeszcze równanie stanu. Ciśnienie gazu p obliczymy różniczkując F po objętości:

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \frac{k_B N T}{V}$$

czyli uzyskaliśmy równanie stanu gazu doskonałego znane z termodynamiki fenomenologicznej.

S.7. Uzasadnienie wyniku wprost z definicji Z i z założenia, że sumowania po mikrostanach Q_1 i Q_2 są niezależne od siebie nawzajem.

$$Z = \sum_Q \exp \left(-\beta E(Q) \right) = \sum_{(Q_1, Q_2)} \exp \left(-\beta E_1(Q_1) \right) \exp \left(-\beta E_2(Q_2) \right) =$$

$$\sum_{Q_1} \exp \left(-\beta E_1(Q_1) \right) \cdot \sum_{Q_2} \exp \left(-\beta E_2(Q_2) \right) = Z_1 \cdot Z_2.$$

Faktoryzacja Z na iloczyn części składowych przekłada się na twierdzenie o addytywności dla energii swobodnej F :

$$F = -k_B T \ln(Z_1 Z_2) = -k_B T \ln(Z_1) - k_B T \ln(Z_2) = F_1 + F_2.$$

S.8. Suma statystyczna całosci (patrz rozwiazania S.6. i S.7.) jest iloczynem czastkowych sum statystycznych:

$$Z = Z_1 \cdot Z_2$$

gdzie

$$Z_1 = \frac{1}{h^{3N_1} N_1!} \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \int_V \cdots \int_V d^{3N_1} p \, d^{3N_1} r \left\{ \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^{N_1} \frac{p_{i,x}^2}{2m_1} \right) \right. \\ \left. \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^{N_1} \frac{p_{i,y}^2}{2m_1} \right) \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^{N_1} \frac{p_{i,z}^2}{2m_1} \right) \right\}$$

oraz

$$Z_2 = \frac{1}{h^{3N_2} N_2!} \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \int_V \cdots \int_V d^{3N_2} p \, d^{3N_2} r \left\{ \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^{N_2} \frac{p_{i,x}^2}{2m_2} \right) \right. \\ \left. \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^{N_2} \frac{p_{i,y}^2}{2m_2} \right) \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^{N_2} \frac{p_{i,z}^2}{2m_2} \right) \right\}$$

Tak wiec (patrz rozwiazanie S.6.)

$$Z = \frac{V^{N_1}}{h^{3N_1} N_1!} \left[\frac{2m_1 \pi}{\beta} \right]^{\frac{3N_1}{2}} \cdot \frac{V^{N_2}}{h^{3N_2} N_2!} \left[\frac{2m_2 \pi}{\beta} \right]^{\frac{3N_2}{2}}$$

Obliczamy nastepnie calkowita energie swobodna

$$F = F_1 + F_2 = -k_B T \left\{ N_1 \ln(V) + \frac{3N_1}{2} \ln(T) - \ln(N_1!) + 3N_1 \ln \left(\sqrt{\frac{2m_1 \pi k_B}{h^2}} \right) \right\} \\ - k_B T \left\{ N_2 \ln(V) + \frac{3N_2}{2} \ln(T) - \ln(N_2!) + 3N_2 \ln \left(\sqrt{\frac{2m_2 \pi k_B}{h^2}} \right) \right\}.$$

energie wewnetrzna

$$U = U_1 + U_2 = \frac{3N_1}{2} k_B T + \frac{3N_2}{2} k_B T$$

oraz rownanie stanu (porownaj rownanie Daltona - klasyczna teoria gazow):

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = - \left. \frac{\partial F_1}{\partial V} \right|_T - \left. \frac{\partial F_2}{\partial V} \right|_T = \frac{k_B N_1 T}{V} + \frac{k_B N_2 T}{V} \stackrel{ozn}{=} p_1 + p_2$$

S.9. Obliczymy średni kwadrat pędu cząsteczki $\langle [\mathbf{p}_1]^2 \rangle$ o numerze 1. Jeżeli dysponujemy rozkładem prawdopodobieństwa $P(Q)$ dla mikrostanów Q to z definicji średniej mamy:

$$\langle [\mathbf{p}_1]^2 \rangle = \sum_Q \left\{ [\mathbf{p}_1(Q)]^2 P(Q) \right\}.$$

Wiemy także że dla rozkładu kanonicznego $P(Q) = Z^{-1} \exp(-\beta E(Q))$ a więc $\langle [\mathbf{p}_1]^2 \rangle$ dane jest całką (porównaj rozwiązanie zadania S.6.)

$$\langle [\mathbf{p}_1]^2 \rangle = Z^{-1} \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \int_V \cdots \int_V d^{3N} p \ d^{3N} r [\mathbf{p}_1]^2 \cdot \left\{ \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_{i,x}^2}{2m}\right) \right. \\ \left. \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_{i,y}^2}{2m}\right) \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_{i,z}^2}{2m}\right) \right\}$$

Ponieważ Z dla gazu doskonałego równa się $(Z_1)^N/N!$ (porównaj dygresję poczynioną w trakcie rozwiązywania zadania S.6.) a powyższa całka faktoryzuje się (rozbija na iloczyn jednowymiarowych całek) będziemy mieli wiele uproszczeń - z jednym wyjątkiem te same całki występują w liczniku i w mianowniku (mianownik to Z). Po dokonaniu uproszczeń uzyskujemy dużo prostszy rezultat:

$$\langle [\mathbf{p}_1]^2 \rangle = (Z_1)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_V d^3 p_1 \ d^3 r_1 [p_{1,x}^2 + p_{1,y}^2 + p_{1,z}^2] \cdot \left\{ \exp\left(-\beta \frac{p_{1,x}^2}{2m}\right) \right. \\ \left. \exp\left(-\beta \frac{p_{1,y}^2}{2m}\right) \exp\left(-\beta \frac{p_{1,z}^2}{2m}\right) \right\}$$

Możliwe są dalsze całkiem trywialne uproszczenia a ostateczny rezultat to:

$$\langle [\mathbf{p}_1]^2 \rangle = \langle [p_{1,x}^2 + p_{1,y}^2 + p_{1,z}^2] \rangle = 3 \cdot \langle [p_{1,x}^2] \rangle$$

gdzie

$$\langle [p_{1,x}^2] \rangle = \frac{1}{A} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{1,x} [p_{1,x}^2] \cdot \exp\left(-\beta \frac{p_{1,x}^2}{2m}\right)$$

gdzie czynnik normalizacyjny A równa się

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} dp_{1,x} \exp\left(-\beta \frac{p_{1,x}^2}{2m}\right)$$

Pora na krótką dygresję. To co zrobiliśmy przed chwilą powyżej w terminologii rachunku prawdopodobieństwa nazywa się zwięzieniem rozkładu prawdopodobieństwa. Oznacza to po prostu wysumowanie (wycalkowanie) po

nieinteresujących zmiennych przy pozostawieniu zmiennych nas interesujących. Uzyskujemy wtedy nowy tzw. brzegowy rozkład prawdopodobieństwa. W naszym konkretnym przypadku interesującą zmienną byłaby $p_{1,x}$ a zwężone prawdopodobieństwo (ściślej – gęstość prawdopodobieństwa) wyglądałoby jak następuje:

$$\left\{ \frac{1}{A} \exp \left(-\beta \frac{p_{1,x}^2}{2m} \right) \right\} dp_{1,x}$$

Kończymy dygresję i wracamy do wyliczenia całki w naszym wzorze na średnią

$$\langle [p_{1,x}^2] \rangle = \frac{1}{A} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{1,x} [p_{1,x}^2] \cdot \exp \left(-\beta \frac{p_{1,x}^2}{2m} \right) = k_B T m$$

Skorzystaliliśmy tutaj dwa razy z tablic całek, do obliczenia mianownika (tzn. A) i obliczenia licznika:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) x^2 dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi \alpha^3}}.$$

Pora na podsumowanie. Średnia energia to średnia energia kinetyczna (zerowy potencjał dla gazu doskonałego) a więc

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2m} \langle [p_{1,x}]^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

S.10. W rozwiązaniu zadania S.8. wyprowadziliśmy wzór na energię wewnętrzną mieszaniny:

$$U = U_1 + U_2 = \frac{3N_1}{2} k_B T + \frac{3N_2}{2} k_B T$$

Energia wewnętrzna (w formalizmie rozkładu kanonicznego) to nic innego jak średnia energia układu. Do energii wkłady daje wyłącznie energia kinetyczna więc średnie kwadraty prędkości wyliczymy ze relacji

$$U = U_1 + U_2 = \frac{3N_1}{2} k_B T + \frac{3N_2}{2} k_B T = N_1 \left\langle \frac{m_1 [\mathbf{v}_1]^2}{2} \right\rangle + N_2 \left\langle \frac{m_2 [\mathbf{v}_2]^2}{2} \right\rangle$$

słusznej dla dowolnych N_1 oraz N_2 . Otrzymujemy więc dla cząsteczek pierwszego i drugiego typu odpowiednio:

$$\langle [\mathbf{v}_1]^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m_1}, \quad \langle [\mathbf{v}_2]^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m_2},$$

Przy ustalonej temperaturze średni kwadrat prędkości cząsteczki (w mieszaninach) jest odwrotnie proporcjonalny od masy konkretnej cząsteczki.

S.11. W rozwiązaniu zadania S.9. znaleźliśmy zwięzłą gęstość prawdopodobieństwa $P(\mathbf{p}_{1,x})dp_{1,x}$ dla składowej x-owej pędu cząsteczki numer 1:

$$P(\mathbf{p}_{1,x})dp_{1,x} = \left\{ \frac{1}{A} \exp\left(-\beta \frac{p_{1,x}^2}{2m}\right) \right\} dp_{1,x}, \quad \text{gdzie} \quad A = \int_{-\infty}^{\infty} dp_{1,x} \exp\left(-\beta \frac{p_{1,x}^2}{2m}\right).$$

Dla x,y i z-towej składowej pędu jednocześnie będziemy mieli oczywiście

$$P(\mathbf{p})d^3p_1 = \left\{ \frac{1}{A^3} \exp\left(-\beta \frac{[\mathbf{p}_1]^2}{2m}\right) \right\} d^3p_1$$

Możemy zmienić zmienne w takim rozkładzie. Kwadrat pędu cząstki $[\mathbf{p}_1]^2$ możemy zapisać za pomocą energii (kinetycznej) jako $[\mathbf{p}_1]^2 = 2mE_1$. Podobnie d^3p_1 w sferycznym układzie współrzędnych (pędowych) można zapisać jako $d^3p_1 = p^2 dp d\Omega$ gdzie $d\Omega$ to miara kąta bryłowego a przez nową zmienną p rozumiemy moduł z wektora \mathbf{p}_1 , tzn $p = |\mathbf{p}_1|$. Podstawiamy $p = \sqrt{2mE_1}$, następnie $dp = \sqrt{m/(2E_1)} dE_1$ wyciąkujemy po kątach $\int d\Omega = 4\pi$ i uzyskujemy naszą gęstość prawdopodobieństwa wyrażoną w zależności od zmiennej energii:

$$P(E_1) dE_1 = 2\pi \left(2\pi k_B T \right)^{-\frac{3}{2}} \sqrt{E_1} \exp(-\beta E_1) dE_1.$$

S.12. Potencjał V oddziaływania momentów magnetycznych z polem jest dany wzorem (klasycznym, tzn. niekwantowym)

$$V = - \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{B} = -h_0 \sum_{i=1}^N \cos(\theta_i)$$

gdzie pole magnetyczne wybraliśmy wzdłuż osi z . Kąt θ_i to kąt pomiędzy osią z i wektorem $\boldsymbol{\mu}_i$ momentu magnetycznego i -tej cząstki. Stała h_0 to iloczyn długości wektorów $\boldsymbol{\mu}_i$ i \mathbf{B} (jej wartość zgodnie z założeniem zadania jest znana: $h_0 = |\boldsymbol{\mu}_i| \cdot |\mathbf{B}| = \mu_0 \cdot |\mathbf{B}|$). Każdy konkretny mikrostan Q naszego układu jest scharakteryzowany przez położenia, pędy i orientacje wektorów $\boldsymbol{\mu}_i$ wszystkich cząsteczek:

$$Q = (\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \boldsymbol{\mu}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, \boldsymbol{\mu}_2, \dots).$$

Liczbę mikrostanów $d\Gamma$ przez analogię do zwykłego gazu doskonałego określimy jako

$$d\Gamma = \frac{1}{h^{3N} N!} d^{3N}r d^{3N}p d\Omega_i$$

gdzie kąt bryłowy Ω_i określa orientację dipola magnetycznego; dla i -tej cząstki mamy (stosując sferyczny układ współrzędnych do określenia orientacji dipoli) $\Omega_i = \sin(\theta_i)d\theta_id\phi_i$. Kąty θ , ϕ to kąty azymutalny i biegunowy.

Będziemy stosować rozkład kanoniczny. Gęstość prawdopodobieństwa $p(Q)$ i suma statystyczna Z dane są jako:

$$p(Q) = Z^{-1} \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{B} \right) \right] = Z^{-1} \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - h_0 \cos(\theta_i) \right) \right]$$

$$Z = \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_{-1}^1 d(\cos(\theta_1)) \int_V d^3r_1 \int_{-\infty}^{\infty} d^3p_1 \int_0^{2\pi} d\phi_2 \int_{-1}^1 d(\cos(\theta_2)) \int_V d^3r_2 \int_{-\infty}^{\infty} d^3p_2 \cdots$$

$$\cdots \int_0^{2\pi} d\phi_N \int_{-1}^1 d(\cos(\theta_N)) \int_V d^3r_N \int_{-\infty}^{\infty} d^3p_N \times \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - h_0 \cos(\theta_i) \right) \right]$$

Ponieważ funkcję podcałkową w Z można rozbić na iloczyn niezależnych funkcji (takich samych) od cząstki nr. 1, cząstki nr.2, ..., cząstki nr. N więc ostatecznie

$$Z = Z_1^N = \left\{ V (2\pi m k_B T)^{3/2} \frac{4\pi \sinh(\beta h_0)}{\beta h_0} \right\}^N$$

gdzie Z_1 to suma statystyczna układu w którym mamy jedynie cząstkę nr. 1. Wypisaną powyżej (w definicji Z) wielokrotną całkę będziemy skrótowo zapisywać

$$Z = \int d^{8N}Q \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - h_0 \cos(\theta_i) \right) \right]$$

gdź na każdą cząstkę przypada 8 zmiennych (po 3 zmienne od położenia i pędu plus 2 zmienne kątowe).

Wyliczmy teraz \mathbf{M}_1 - średnią wartość wektora $\boldsymbol{\mu}_1$ dla cząstki nr. 1

$$\mathbf{M}_1 = \int d^{8N}Q \boldsymbol{\mu}_1 p(Q)$$

Po podstawieniu konkretnych wzorów na Z i $p(Q)$ okaże się że praktycznie wszystkie całki występujące w liczniku skrótują się z całkami występującymi w mianowniku (tzn w Z^{-1}). Dotyczą one wszystkich zmiennych cząstek nr.2, nr.3, ... nr. N a także całek w których występuje \mathbf{p}_1 , \mathbf{r}_1 . Pozostanie jedynie całkowanie po zmiennych θ_1 i ϕ_1 :

$$\mathbf{M}_1 = \mu_0 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_{-1}^1 d(\cos(\theta_1)) (\mathbf{i} \cos(\phi_1) \sin(\theta_1) + \mathbf{j} \sin(\phi_1) \sin(\theta_1) + \mathbf{k} \cos(\theta_1)) \frac{\exp(\beta h_0 \cos(\theta_1))}{Z_0}$$

gdzie \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} to wersory wzdłuż osi x,y,z oraz gdzie Z_0 jest jedyną (nieuproszczoną) częścią jaka pozostała z oryginalnego Z :

$$Z_0 = \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_{-1}^1 \exp(\beta h_0 \cos(\theta_1)) = \frac{4\pi \sinh(\beta h_0)}{\beta h_0}.$$

Ponieważ

$$\int_0^{2\pi} \cos(\phi_1) d\phi_1 = \int_0^{2\pi} \sin(\phi_1) d\phi_1 = 0$$

więc w wyrażeniu na \mathbf{M}_1 pozostanie jedynie część proporcjonalna do wersora \mathbf{k} i ostatecznie po wycałkowaniu

$$\mathbf{M}_1 = \mu_0 \left[\text{cth}(\beta h_0) - \frac{1}{\beta h_0} \right] \mathbf{k}$$

Jeżeli identyczne rozumowanie powtórzmy dla cząstki nr.2 , następnie dla cząstki nr.3 ,... , (za każdym razem otrzymując identyczny wzór) to ostatecznie dla **całkowitego momentu magnetycznego** układu możemy napisać

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \langle \mu_i \rangle = N \mu_0 \left[\text{cth}(\beta h_0) - \frac{1}{\beta h_0} \right] \mathbf{k} \stackrel{\text{ozn}}{=} N \mu_0 L(\beta h_0) \mathbf{k}.$$

Funkcja L (ta w kwadratowym nawiasie) nosi nazwę funkcji Langevine'a. Dla bardzo dużych wartości iloczynu βh_0 (niskie temperatury i duże pola magnetyczne) $L \approx 1$ i układ jest całkowicie spolaryzowany magnetycznie

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \langle \mu_i \rangle = N \mu_0 \mathbf{k}$$

Dla wartości βh_0 bliskich zera (duże temperatury i małe pola magnetyczne) $L \approx \beta h_0$ i magnetyzacja jest mała - proporcjonalna do wartości indukcji magnetycznej:

$$\mathbf{M} = N \frac{\beta h_0}{3} \mathbf{k}$$

(przypominamy, że $h_0 = \mu_0 B$).

S.13. Przypominamy tożsamość dla rozkładu kanonicznego:

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} Z = -Z^{-1} \frac{\partial Z}{\partial \beta}.$$

gdzie Z to suma statystyczna (funkcja rozdziału) i gdzie $\beta = 1/(k_B T)$.

Druga tożsamość dla rozkładu kanonicznego to

$$\frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = \langle E^2 \rangle - \bar{E}^2 = \langle (E - \bar{E})^2 \rangle.$$

Prawdziwość obu powyższych tożsamości sprawdzamy w sposób trywialny podstawiając do nich definicyjne wyrażenie na Z , tzn. odpowiednią sumę statystyczną po wszystkich mikrostanach Q układu:

$$Z = \sum_Q \exp\left(-\beta E(Q)\right)$$

i pamiętając, że prawdopodobieństwo mikrostanu $P(Q)$ wyraża się w rozkładzie kanonicznym jako:

$$P(Q) = Z^{-1} \exp\left(-\beta E(Q)\right).$$

W końcu przypominamy, że średnia energia i energia wewnętrzna dla **układu makroskopowego** są na ogół utożsamiane $\bar{E} = U$ (jak zobaczymy przy końcu niniejszego rozwiązania, jeżeli nawet przyjmiemy, że U to prawdziwa, a nie średnia energia systemu to i tak natychmiast zauważamy, że $U - \bar{E} \approx 0$ z zaniedywalnym błędem względnym proporcjonalnym do $1/\sqrt{N}$ gdzie N to liczba cząstek rzędu liczby Avogadro). Tak więc

$$\left. \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial \beta} \right|_V = -k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} = -k_B T^2 C_V$$

Zatem zbierając razem powyższe wzory mamy

$$\langle (E - \bar{E})^2 \rangle = k_B T^2 C_V$$

Dla gazu doskonałego $\bar{E} = 3Nk_B T/2$ oraz $C_V = 2Nk_B/2$. Podstawiając te dane do ogólnego wzoru powyżej dostajemy

$$\frac{\langle (E - \bar{E})^2 \rangle}{\bar{E}^2} = \frac{2}{3N}.$$

Interpretujemy to w taki sposób, że względne (procentowe) fluktuacje energii w systemie maleją ze wzrostem liczby cząstek. Dlatego właśnie utożsamianie U z \bar{E} jest dozwolone dla makroskopowych systemów.

S.14. Energia (na sekundę) wypromieniowywana przez gaz w przedziale długości fal $(\lambda, \lambda + d\lambda)$ jest dana wzorem $I(\lambda)d\lambda = I_0 dn(\lambda)$ gdzie $dn(\lambda)$ jest

liczbą atomów emitujących promieniowanie w tym właśnie przedziale. Oczywiście $dn(\lambda) = dn(v_z)$ gdzie v_z jest związana z λ wzorem $\lambda = \lambda_0(1 + v_z/c)$. Prawdopodobieństwo znalezienia cząstki gazu z pędem o składowych leżących w przedziałach $(p_x, p_x + dp_x)$, $(p_y, p_y + dp_y)$, $(p_z, p_z + dp_z)$ dyskutowane było już w poprzednich zadaniach (patrz rozwiązanie zadań S.9 i S.10). Nas interesuje zawężone prawdopodobieństwo (wyciąkowane po nieinteresujących nas zmiennych) zależne jedynie od v_z (lub równoważnie od p_z ; metoda wyprowadzenia wzoru na nie wyprowadzona została w rozwiązaniu zadania S.10):

$$p(p_z)dp_z = \left(2\pi mk_B T\right)^{-1/2} \exp\left(-\frac{\beta p_z^2}{2m}\right)$$

(Jak zwykle m to masa atomu i $\beta = 1/(k_B T)$). Ponieważ $p_z = mv_z$ oraz $p(p_z)dp_z \equiv p(v_z)dv_z$ więc

$$p(v_z)dv_z = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\beta m v_z^2}{2}\right) dv_z.$$

(Uwaga: $p(p_z)$ i $p(v_z)$ to formalnie różne funkcje - na tyle jednak podobne, że używamy jednej litery p na oznaczenie gęstości prawdopodobieństwa w obu przypadkach).

Zatem jeśli od prawdopodobieństwa dla jednej cząstki przejdziemy do wszystkich N cząstek będziemy mieli

$$dn(v_z) = Np(v_z)dv_z = N\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\beta m v_z^2}{2}\right) dv_z$$

Podstawiając $v_z = c(\lambda - \lambda_0)/\lambda_0$ dostaniemy stąd

$$I(\lambda)d\lambda = I_0 dn(\lambda) = I_0 N \left(\frac{mc^2}{2\pi k_B T \lambda_0^2}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mc^2(\lambda - \lambda_0)^2}{2k_B T \lambda_0^2}\right) d\lambda.$$

Ostatecznie więc

$$I(\lambda) \sim \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{\delta}\right)$$

gdzie

$$\delta = \left(\frac{2k_B T \lambda_0^2}{mc^2}\right)^{1/2}$$

jest tzw. szerokością połówkową dopplerowskiego poszerzenia linii widmowej. (Ostatnia uwaga: dla większości fizycznych układów podobnych do tego

opisywanego w niniejszym zadaniu, prędkości gazu są nierelatywistyczne więc w powyższym wyprowadzeniu stosowaliśmy wzory klasyczne - nierelatywistyczne).

S.15. Wyliczmy (pomocniczo) energię swobodną układu składającego się z pojedynczego oscylatora o częstości ω . W formalizmie rozkładu kanonicznego wyliczamy najpierw sumę statystyczną (funkcję rozdziału) Z . Każdy mikrostan odpowiada wyborowi określonego n - liczby kwantowej a więc sumując szereg geometryczny dostajemy

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\beta\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)\right) = e^{-\beta\hbar\omega/2} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}.$$

Wyliczmy teraz energię swobodną oscylatora $F(\omega)$:

$$F = -k_B T \ln(Z) = \frac{1}{2}\hbar\omega + k_B T \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right)$$

i energię wewnętrzną U

$$U = \frac{\partial(\beta F)}{\partial\beta} = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

Natychmiast zauważamy, że dla bardzo niskich temperatur T (duże β) mamy

$$U \approx \frac{1}{2}\hbar\omega \quad \text{dla } T \approx 0$$

oraz, że dla dużych T (β bliskie zeru)

$$U \approx \frac{\hbar\omega}{\beta\hbar\omega + \beta^2\dots} \approx k_B T \quad \text{dla dużych } T$$

gdzie zaniedbaliśmy drgania zerowe (i inne małe poprawki). Wzór $U \approx k_B T$ wyraża zasadę ekwipartycji energii dla dużych T w obszarze stosowalności zwyczajnej mechaniki klasycznej: na każdy stopień swobody oscylatora harmonicznego (dwa stopnie swobody - od pędu i od położenia) przypada średnia energia $k_B T/2$.

Dla kryształu - czyli zbioru nieoddziałujących $3N$ oscylatorów energia swobodna całości F_{tot} równa się sumie energii swobodnych dla poszczególnych oscylatorów (porównaj zadanie S.7). Opuszczając więc przyczynę od drgań zerowych mamy

$$F_{tot} = \int \rho(\omega) F(\omega) d\omega = k_B T \int_0^{\infty} \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right) d\omega$$

co dla dużych temperatur w przybliżeniu daje

$$F_{tot} = k_B T \int_0^\infty \ln(\beta \hbar \omega + \dots) d\omega.$$

Przez $+\dots$ oznaczyliśmy zanedbywalnie małe poprawki pochodzące od rozwinięcia Taylora (dla dużego T czyli małego β). Całkowitą energię wewnętrzną dla wysokich temperatur otrzymamy więc jako

$$U_{tot} = \frac{\partial(\beta F_{tot})}{\partial \beta} \approx k_B T \int \rho(\omega) \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\beta \hbar \omega) d\omega = k_B T \int \rho(\omega) d\omega = 3Nk_B T.$$

Pojemność cieplna systemu wynosi więc $C = dU/dT = 3Nk_B$ o ciepło właściwe molowe (pojemność cieplna jednego mola) jest równa $3N_A k_B = 3R$ gdzie N_A to liczba Avogadro a R to uniwersalna stała gazowa.

S.16. Zaczniemy od powtórzenia całej dyskusji i przegłędnięciu formalizmu prezentowanego w rozwiązaniu zadania S.15. Tym razem nie ograniczymy się do ogólnych rozważań ale obliczymy gęstość stanów $\rho(\omega)$ w sposób jawny.

Otóż liczba fononów akustycznych o częstościach zawartych w przedziale $\omega, \omega + d\omega$ jest dana wzorem (porównaj zadanie S.5) $\rho(\omega)d\omega = 3h^{-3}Vd^3p$ gdzie V to objętość kryształu. Czynniki 3 odpowiada tutaj trzem polaryzacji (jedna podłużna, dwie poprzeczne) drgań akustycznych propagujących się zgodnie z wektorem \mathbf{p} .

W układzie współrzędnych sferycznych $d^3p = p^2 dp d\Omega$ (oznacza: p - moduł z pędu, $d\Omega$ - element kąta bryłowego). Oczywiście wartość p^2 musi być taka aby pędowi \mathbf{p} dokładnie odpowiadała konkretna częstość ω , zaś dp takie aby dokładnie otrzymać szerokość przedziału $\omega, \omega + d\omega$ tzn. $d\omega$. Tak więc

$$\rho(\omega)d\omega = \frac{3V}{h^3} p^2 dp \int d\Omega = \frac{12\pi V}{h^3} p^2 \frac{dp}{d\omega} d\omega = \frac{3V}{4\pi^2 v^3} \omega^2 d\omega$$

Skorzystaliśmy tutaj ze wzoru $\hbar\omega = vp$ co pozwoliło wyliczyć pochodną

$$\frac{dp}{d\omega} = \frac{\hbar}{v}.$$

oraz wyrazić p^2 za pomocą ω .

Ostatecznie całkowita energia swobodna F_{tot} jest równa:

$$F_{tot} = \frac{3Vk_B T}{4\pi^2 v^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) d\omega.$$

W całce warto jest dokonać zamiany zmiennych i przejść od zmiennej całkowania ω do zmiennej bezwymiarowej x zdefiniowanej jako $x = \beta \hbar \omega$. Wtedy

$$F_{tot} = \frac{V(k_B T)^4}{4\pi^2 (\hbar v)^3} \int_0^\infty x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx = \text{const } T^4.$$

Ostatnia równość definiuje wartość stałej const (jest ujemna). Ostatecznie

$$U_{tot} = \frac{\partial(\beta F_{tot})}{\partial\beta} \sim T^4$$

a ciepło właściwe (przy stałej objętości) okazuje się być proporcjonalne do T^3 .

S.17. Mikrostan układu określony jest wskazaniem ile drobin jest wzbudzonych i których konkretnie. Niech n drobin będzie wzbudzonych - wtedy przyczynek do energii całkowitej $E(n)$ będzie równy $n\epsilon$. Liczba różnych mikrostanów przy założeniu ustalonej $E(n) = n\epsilon$ równa się dokładnie liczbie na ile różnych sposobów można wybrać (i wskazać) n wzbudzonych drobin spośród N drobin czyli symbolowi Newtona $\binom{N}{n}$. Suma statystyczna Z jest więc równa:

$$Z = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} \exp(-\beta n\epsilon) = \left(1 + e^{-\beta\epsilon}\right)^N.$$

Stosując wzór $F = -k_B T \ln(Z)$ oraz wzór na energię wewnętrzną (średnią energię systemu) $U = \partial(\beta F)/\partial\beta$ dostaniemy

$$U = \frac{N \epsilon e^{-\beta\epsilon}}{1 + e^{-\beta\epsilon}}.$$

Dla niedużych temperatur (czyli dużych β) otrzymujemy przybliżony (ale prostszy) wzór

$$U \approx \epsilon N \exp(-\beta\epsilon).$$

czyli przeciętna liczba wzbudzonych drobin dla $\beta \gg 1$ jest dana wyrażeniem $N \exp(-\beta\epsilon)$.

S.18. W formalizmie dużego rozkładu kanonicznego prawdopodobieństwo dla mikrostanu Q_n charakteryzującego się liczbą cząstek n dane jest wzorem:

$$P(Q_n, n) = \mathcal{Z}^{-1} \exp\left(-\beta(E(Q_n) - \mu n)\right)$$

gdzie duża suma statystyczna

$$\mathcal{Z} = \sum_{n=0}^{\infty} Z_n \exp(\beta\mu n)$$

i gdzie Z_n oznacza zwykłą sumę statystyczną (taką jak dla układu kanonicznego z ustaloną liczbą cząstek n). W szczególności Z_1 to suma statystyczna

dla układu z jedną cząstką. Na mocy założeń poczynionych w temacie zadania (klasyczna nierozróżnialność i zaniedbywalne oddziaływania) możemy napisać

$$Z_n = \frac{(Z_1)^n}{n!}$$

Powyższy licznik $(Z_1)^n$ wynika z zaniedbywalnego oddziaływania (porównaj zadanie S.7.) a mianownik czyli czynnik Gibbsa $n!$ wynika z klasycznej nierozróżnialności (porównaj zadanie S.6).

Ostatecznie

$$\mathcal{Z} = \exp \left[Z_1 e^{\beta\mu} \right]$$

oraz

$$P_n = \sum_{Q_n, n=const} P(Q_n, n) = \frac{Z_n e^{\beta\mu n}}{\mathcal{Z}} = \frac{Z_1^n e^{\beta\mu n}}{n! \mathcal{Z}}.$$

Obliczymy teraz \bar{n} :

$$\bar{n} = \frac{\partial(\ln(\mathcal{Z}))}{\partial(\beta\mu)} = Z_1 e^{\beta\mu}.$$

Wyrażamy Z_1 za pomocą \bar{n} , podstawiamy do wzoru na P_n i otrzymujemy rozkład Poissona:

$$P_n = \exp(-\bar{n}) \frac{(\bar{n})^n}{n!}$$