Seria 1

Termodynamika

Przypomnienie

Założenia i oznaczenia. Rozważamy jednoskładnikowy prosty układ ściśliwy, bez dodatkowych rodzajów pracy. N oznacza liczbę moli; o ile nie zaznaczono inaczej, wszystkie pochodne liczymy przy stałym N. Pracujemy w regularnym obszarze jednej fazy, gdzie funkcje stanu są dostatecznie gładkie, a używane zmiany zmiennych są lokalnie odwracalne. $F = U - TS$, $H = U + pV$, $G = U - TS + pV$; C_p i C_V są całkowitymi pojemnościami cieplnymi.

Zadanie 1

Równanie stanu ma postać $f(p, V, T) = 0$, gdzie $f \in C^1$. Załóż, że w rozważanym punkcie f_p, f_V i f_T są niezerowe. Wykaż, że

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

Zadanie 2

Pokaż, że

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

Zadanie 3

Pokaż, że dla gazu doskonałego spełniającego $pV = NRT$ energia wewnętrzna przy ustalonym N zależy tylko od temperatury, tzn. $U = U(T, N)$.

Zadanie 4

Korzystając z ekstensywności $U(S, V, N)$ oraz jej różniczki zupełnej, wyprowadź relację Eulera

$$U = TS - pV + \mu N.$$

Zadanie 5

Korzystając z równania podstawowego w reprezentacji energii wewnętrznej, wyprowadź relację Gibbsa–Duhema

$$\mathrm{d}\mu = -s\,\mathrm{d}T + v\,\mathrm{d}p, \qquad s = \frac{S}{N}, \quad v = \frac{V}{N}.$$

Zadanie 6

Znając energię swobodną Helmholtza $F(T, V, N)$, wyznacz energię wewnętrzną $U(T, V, N)$.

Zadanie 7

Korzystając z różniczek potencjałów U, F, H, G i równości pochodnych mieszanych, wyprowadź cztery relacje Maxwella przy stałym N.

Zadanie 8

Wykorzystując entalpię H, pokaż, że

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -C_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S.$$

Zadanie 9

Uzasadnij, że pojemność cieplna przy stałym ciśnieniu jest równa

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p.$$

Korzystając z entalpii, pokaż, że

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