

IV — V (по отношению к электронам):

$$\overset{\text{IV}}{\mu_e} - e\Phi_{\text{IV}} = \overset{\text{V}}{\mu_e} - e\Phi_{\text{V}}. \quad (4)$$

Далее, так как $\text{Cu} = \text{Cu}^{++} + 2e$ на медном и $\text{Zn} = \text{Zn}^{++} + 2e$ на цинковом электродах, можно положить

$$\overset{\text{I}}{\mu_{\text{Cu}}} = \overset{\text{I}}{\mu_{\text{Cu}^{++}}} + 2\overset{\text{I}}{\mu_e}, \quad \overset{\text{IV}}{\mu_{\text{Zn}}} = \overset{\text{IV}}{\mu_{\text{Zn}^{++}}} + 2\overset{\text{IV}}{\mu_e}. \quad (5)$$

По предположению $\Phi_{\text{II}} = \Phi_{\text{III}}$, так что уравнение (2) переходит в $\overset{\text{II}}{\mu_{\text{SO}_4^{--}}} = \overset{\text{III}}{\mu_{\text{SO}_4^{--}}}$ и им можно пренебречь. Сложив соотношения (1) и (3) и вычтя из полученной суммы удвоенное соотношение (4), найдем

$$\overset{\text{I}}{\mu_{\text{Cu}^{++}}} + \overset{\text{III}}{\mu_{\text{Zn}^{++}}} - 2\overset{\text{IV}}{\mu_e} + 2e\Phi_{\text{I}} = \overset{\text{II}}{\mu_{\text{Cu}^{++}}} + \overset{\text{IV}}{\mu_{\text{Zn}^{++}}} - 2\overset{\text{V}}{\mu_e} - 2e\Phi_{\text{V}}.$$

С помощью (5) последнее соотношение перепишем в виде

$$2e(\Phi_{\text{I}} - \Phi_{\text{V}}) = \overset{\text{II}}{\mu_{\text{Cu}^{++}}} - \overset{\text{I}}{\mu_{\text{Cu}}} + \overset{\text{IV}}{\mu_{\text{Zn}}} - \overset{\text{III}}{\mu_{\text{Zn}^{++}}},$$

что эквивалентно соотношению

$$2\mathfrak{F}E = -\Delta\bar{G}(\text{Cu}^{++} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{++}).$$

ЗАДАЧИ

[A]

1. а) Пусть для a - и b -фаз однородного вещества известны свободные энергии F_a и F_b как функции T и V . Показать, что точку перехода между этими фазами можно определить, проведя общую касательную к кривым $F_a(V)$ и $F_b(V)$ при заданной температуре T (фиг. 79).

б) Основываясь на решении п. «а», получить правило Максвелла (см. замечание к примеру 1).

2. Теплота плавления льда при 0°C и давлении 1 атм составляет 80 кал/г. Отношение удельных объемов льда и воды равно 1,091 : 1,000. Оценить изменение точки плавления при изменении давления.

3. Известен коэффициент изменения температуры кипения воды с давлением (при 100°C и давлении 1 атм):

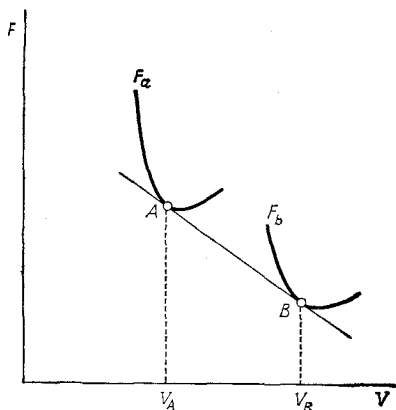
$$\frac{dT}{dp} = \frac{1}{27,12} \text{град/мм рт. ст.}$$

Оценить теплоту парообразования воды при 100°C .

4. Вблизи тройной точки кривая равновесия (кривая $p - T$) между твердой и газообразной фазами имеет обычно больший

наклон к температурной оси, чем кривая равновесия между жидкой и газообразной фазами. Дать термодинамическое объяснение этого явления.

5. Теплота плавления льда при 0°C и давлении 1 атм равна 80 кал/г, а отношение удельного объема воды к удельному объему льда равно 1,000 : 1,091. Давление насыщенного пара и теплота парообразования для воды при 0°C составляют соответственно 4,58 мм рт. ст. и 600 кал/г. По приведенным данным приблизительно оценить температуру тройной точки. (Указание. Тройная точка должна быть очень близка к 0°C , так как температура равновесия между водой и льдом очень мало изменяется с давлением.)



Фиг. 79.

6. Предположим, что в системе выполняются следующие условия: а) температура не очень близка к критической, так что давление p_s достаточно мало; б) скрытую теплоту парообразования L можно считать постоянной во всей рассматриваемой области. Показать, что в этом случае справедлива следующая формула для давления насыщенных паров жидкости:

$$p_s \sim e^{-L/RT}.$$

7. Пусть γ — поверхностное натяжение кривой поверхности с главными радиусами кривизны ρ_1 и ρ_2 . Показать, что разность давлений по обе стороны поверхности описывается формулой

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (\text{формула Лапласа}).$$

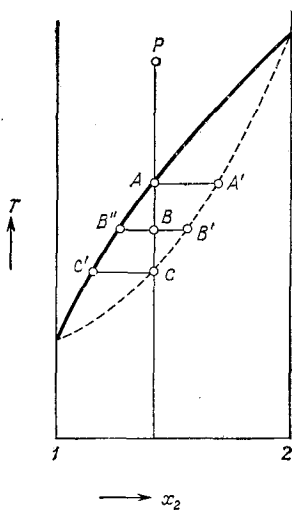
8. Поверхностное натяжение $\gamma(T)$ задано как функция температуры. Найти количество тепла, поглощаемого при изотермическом расширении такой поверхностной пленки (см. пример 3). Показать далее, что изменение температуры при адиабатическом расширении определяется условием

$$\sigma \frac{d\gamma}{dT} = \text{const.}$$

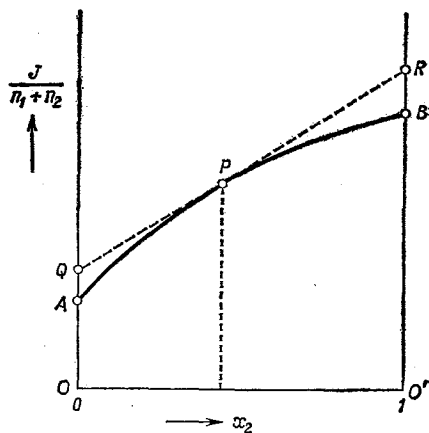
9. Бинарный раствор находится в равновесии со своим паром. На фиг. 80 показана температурная зависимость (при постоянном давлении) молярных долей жидкой и газовой фаз. Газообразной

фазе соответствует область выше сплошной кривой, а жидкой — область ниже пунктирной. Смесь газов постепенно охлаждается от точки P . При этом в точке A начинает появляться жидкая фаза, а в точке C газообразная фаза исчезает полностью.

- Найти молярные доли растворенных веществ в точке A .
- Найти молярные доли в газовой фазе в точке C .
- Найти молярные доли жидкости и газа в промежуточном состоянии, представленном на фиг. 80 точкой B . Показать, что в этой точке отношение масс газа и жидкости определяется величиной $\overline{BB'} : \overline{BB''}$.



Ф и г. 80.



Ф и г. 81.

10. Бинарный раствор содержит n_1 молей одного и n_2 молей другого вещества. Пусть J есть некоторая экстенсивная величина, характеризующая раствор. Зависимость величины $J/(n_1 + n_2)$ от молярной доли x_2 изображается сплошной кривой на фиг. 81. Пунктирная линия QPR касается этой кривой в точке P . Доказать справедливость следующих соотношений:

$$QO = \left(\frac{\partial J}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} \equiv J_1,$$

$$RO' = \left(\frac{\partial J}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} \equiv J_2.$$

11. Обозначим фугативности [см. (4.22)] компонентов газовой смеси через v_i ($i = 1, \dots, c$). Показать, что при постоянных

давлении и температуре выполняется следующее соотношение:

$$\sum_{i=1}^c n_i d \ln v_i = 0.$$

Здесь n_i ($i = 1, \dots, c$) — молярная доля i -го компонента.

12. Пусть молярные доли двух компонентов в бинарном растворе равны x_1 и x_2 . Химический потенциал одного компонента определяется соотношением

$$\bar{G}_1 = \bar{G}_1^*(T, p) + RT \ln x_1.$$

Показать, что при этом химический потенциал второго компонента имеет вид

$$\bar{G}_2 = \bar{G}_2^*(T, p) + RT \ln x_2.$$

13. В разбавленном идеальном двухкомпонентном растворе (при постоянной температуре) давление пара растворителя p_1 подчиняется закону Рауля

$$p_1 = x_1 p_1^0$$

(здесь p_1^0 — давление пара для чистого растворителя). Это соотношение справедливо при $x_1 \rightarrow 1$. Используя этот закон и уравнение Гиббса —

Дюгема, получить закон Генри (4.29) для давления пара растворенного вещества p_2 и формулу (4.30б) для химического потенциала растворенного вещества.

14. Доказать справедливость следующих утверждений относительно кривых зависимости давления пара p_1 или p_2 от молярной доли x_1 (или x_2) в случае бинарного раствора (фиг. 82).

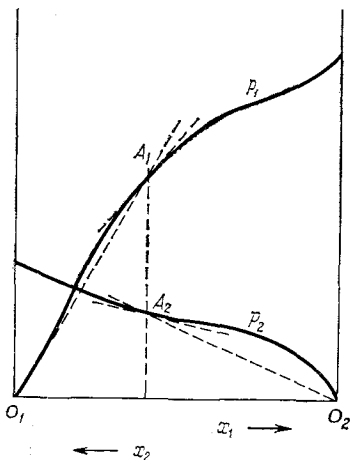
а) Пусть α_1 и α_2 — наклоны касательных к этим кривым в точках A_1 и A_2 соответственно, а β_1 и β_2 — наклоны линий, связывающих точки A_1 и A_2 с началами координат O_1 и O_2 . Тогда

$$\frac{\alpha_1}{\beta_1} = \frac{\alpha_2}{\beta_2}.$$

б) Если касательная в точке A_1 проходит через начало координат O_1 , то касательная в точке A_2 проходит через O_2 .

15. В случае идеального бинарного раствора химический потенциал i -го компонента выражается формулой (4.34)

$$\bar{G}_i = G_i^0(T, p) + RT \ln x_i.$$



Ф и г. 82.

Здесь x_i — молярная доля i -го компонента, а \bar{G}_i^0 — его химический потенциал в чистом состоянии.

Пусть такой идеальный раствор получают путем смешения чистых жидких компонентов. Доказать, что в этом случае справедливы следующие положения:

- Не происходит изменения объема.
- Не происходит поглощения и выделения тепла.
- Изменение энтропии равно энтропии смешения (4.19).

Найти также изменение внутренней энергии.

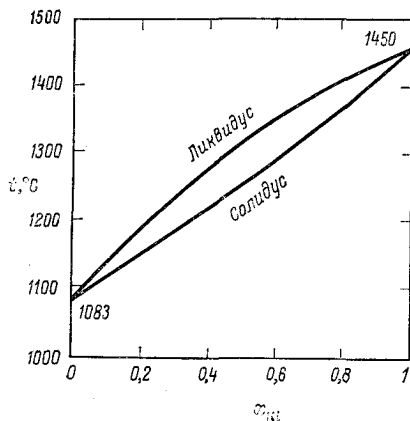
16. Имеется идеальный раствор, пары которого можно рассматривать как идеальный газ. Показать, что давление пара приближенно пропорционально молярной доле [см. (4.36)]. Показать далее, что это приближение справедливо в большинстве случаев.

17. Вывести формулу для осмотического давления в случае идеального бинарного раствора.

18. В случае идеального разбавленного раствора давление p_1 насыщенных паров растворителя примерно пропорционально его молярной доле x_1 (≈ 1). Исходя из этого, показать, что изменение точки кипения такого раствора пропорционально молярной доле x_2 ($\ll 1$) растворенного вещества. (Следует иметь в виду, что растворенное вещество тоже может испаряться.)

19. Концентрация растворенного вещества x_2 в твердой фазе, выпадающей в осадок из разбавленного раствора, пропорциональна концентрации (молярной доле x_2) растворенного вещества в растворе (в жидкой фазе): $x_2' = kx_2$. Здесь k есть некоторая функция температуры. В предположении, что жидкая фаза представляет собой идеальный разбавленный раствор, а твердая — идеальный разбавленный твердый раствор, получить формулу, связывающую изменение точки замерзания с молярной долей x_2 .

20. Два металла 1 и 2 (с точками плавления T_1 и T_2 и теплотами плавления L_1 и L_2) хорошо смешиваются в жидкой фазе и совсем не смешиваются в твердой. Получить фазовую диаграмму и уравнение для определения эвтектической точки, предполагая для простоты, что теплота плавления не зависит существенно от температуры.



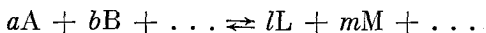
Ф и г. 83. Фазовая диаграмма сплава Cu — Ni.

21. Два металла А и В хорошо смешиваются как в жидкой, так и в твердой фазах. Пусть смеси ведут себя как идеальные растворы, а температуры плавления и теплоты плавления (на 1 моль) для металлов А и В равны соответственно T_1, T_2 и L_1, L_2 .

а) Получить уравнения для кривых солидуса (твердой фазы) и ликвидуса (жидкой фазы) на фазовой диаграмме в общем случае.

б) Упростить полученные уравнения и показать, что фазовая диаграмма имеет сигарообразную форму (фиг. 83), если справедливы следующие предположения: 1) энтропии плавления для металлов А и В (на 1 моль) равны и имеют порядок величины газовой постоянной R ; 2) температурной зависимостью величин L_1 и L_2 можно пренебречь; 3) $|T_1 - T_2| \ll T_1, T_2$.

22. Газовая реакция



происходит при постоянной температуре и постоянном объеме. Показать, что величина

$$\frac{[L]^l [M]^m \dots}{[A]^a [B]^b \dots} = K_c(T)$$

зависит только от температуры (Гулдберг и Вааге, 1867). Квадратные скобки обозначают число молекул в единице объема. Считать, что каждый компонент подчиняется формулам для идеального газа.

23. В случае химической реакции в смеси идеальных газов получить уравнения

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta \bar{U}}{RT^2} \quad (\text{изохора реакции})$$

и

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{RT^2} \quad (\text{Вант Гоффа, 1885}).$$

Здесь $\Delta \bar{U}$ и $\Delta \bar{H}$ обозначают стандартную внутреннюю энергию и стандартную энтальпию реакции (на 1 моль).

24. Константа равновесия реакции $A_2 \rightleftharpoons 2A$, протекающей в идеальном газе при 18°C , определяется соотношением

$$K_c(18^\circ \text{C}) = \frac{[A]^2}{[A_2]} = 1,70 \cdot 10^{-4} \text{ моль/см}^3,$$

где квадратные скобки обозначают число молей в единице объема. Определить степень диссоциации при давлении газовой смеси, равном 1 атм. Какую величину должна иметь степень диссоциации при 19°C и 1 атм, если теплота реакции равна $5,0 \cdot 10^4$ кал/моль?

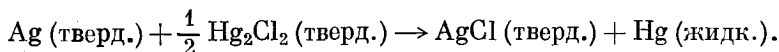
25. Рассмотреть поглощение газа A_2 твердым телом Т. Предполагая, что в Т молекулы A_2 диссоциируют на атомы А, найти соотношение между давлением газа p_{A_2} и концентрацией А в Т.

26. При нагревании твердый карбонат кальция (CaCO_3) диссоциирует на твердую окись кальция (CaO) и углекислый газ. Наблюдаемое значение (в атмосферах) давления диссоциации (т. е. давление p_{CO_2} газообразного CO_2) между 1100 и 1500°K может быть выражено следующей формулой:

$$\lg p_{\text{CO}_2} = -\frac{11\,355}{T} - 5,388 \lg T + 26,238.$$

Найти изменение ΔH_T° стандартной энтальпии этой реакции диссоциации.

27. Внутри электрохимического элемента протекает реакция (4.676)



При 25°C и давлении 1 атм получены следующие экспериментальные значения для э. д. с. и ее температурной зависимости: $E = 0,0455 \text{ в}$ и $(\partial E/\partial T)_p = 0,000338 \text{ в/град}$. Определить термодинамический потенциал, энтальпию и энтропию этой реакции.

28. Для ртути имеются следующие экспериментальные данные: точка плавления $T_m = 234,2^\circ \text{K}$; значение энтропии твердой ртути при температуре T_m , полученное численным интегрированием теплоемкости при нормальном давлении

$$S_s(234,2^\circ) = \int_0^{234,2} C_p \frac{dT}{T} = 59,9 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль} \cdot \text{град};$$

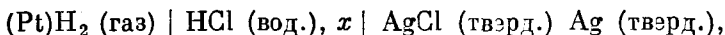
теплота плавления $2330 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль}$; точка кипения $T_b = 630^\circ \text{K}$; возрастание энтропии жидкой ртути, определяемое по экспериментальным значениям теплоемкости при постоянном нормальном давлении

$$S_l(630^\circ) - S_l(234,2^\circ) = \int_{234,2}^{630} C_p \frac{dT}{T} = 26,2 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль} \cdot \text{град};$$

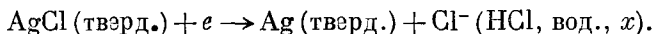
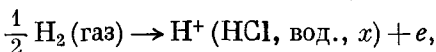
теплота парообразования $59\,300 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль}$. Исходя из этих данных и предполагая, что пары ртути можно рассматривать как одноатомный идеальный газ, получить значение для ее химической постоянной i .

29. Металл, нагретый до достаточно высокой температуры, начинает испускать электроны. Показать, что химическую постоянную тепловых электронов можно определить по температурной зависимости давления электронного газа, находящегося в равновесии с металлом, если предположить, что химический потенциал электронов в металле постоянен.

30. Имеется электрохимический элемент с водородным электродом



на электродах которого происходят следующие реакции:



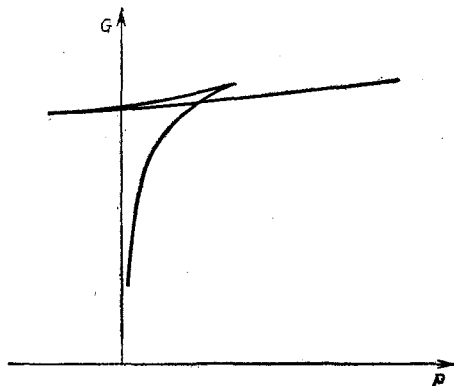
Какова результирующая реакция? Показать, что э. д. с. E этого элемента можно представить в виде

$$E = E^0 - \left(\frac{2RT}{\mathfrak{F}} \right) \ln (x\bar{\gamma}) + \left(\frac{RT}{\mathfrak{F}} \right) \ln p_{\text{H}_2}^{1/2}.$$

Здесь x — концентрация HCl, $\bar{\gamma}$ — средняя активность ионов, а p_{H_2} — давление газообразного водорода.

[Б]

31. Ниже критической точки рассматриваемая система подчиняется уравнению ван дер Ваальса. Показать, что при увеличении давления при постоянной температуре изменение термодинамического потенциала происходит в соответствии с фиг. 84.



Фиг. 84.

Объяснить, какие изменения происходят с такой системой при этом процессе, если температура меньше критической.

32. Две фазы 1 и 2 находятся в равновесии друг с другом. Показать, что температурная зависимость теплоты перехода из фазы 1 в 2 определяется уравнением

$$\frac{dL}{dT} = C_{p_2} - C_{p_1} + \frac{L}{T} - L \frac{\bar{V}_2 \beta_2 - \bar{V}_1 \beta_1}{\bar{V}_2 - \bar{V}_1}.$$

Здесь C_{p_1} и C_{p_2} — удельные молярные теплоемкости при постоянном давлении, а β_1 и β_2 — коэффициенты теплового расширения фаз 1 и 2. Показать, в частности, что в случае, когда первая фаза является жидкой или твердой, а вторая представляет идеальный

газ, приведенное выше уравнение можно заменить приближенным:

$$\frac{dL}{dT} \approx C_{p_2} - C_{p_1}.$$

33. Показать, что удельная теплоемкость насыщенного пара при температуре T , т. е. удельная теплоемкость, соответствующая процессу нагревания, при котором пар все время остается насыщенным, дается выражением

$$c = c_p^g - \frac{r}{T} = c_p^l + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} = c_p^l + T \frac{d}{dT} \left(\frac{r}{T} \right).$$

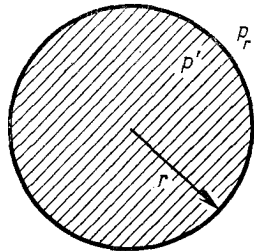
Здесь r обозначает теплоту парообразования на единицу массы, а c_p^l — удельную теплоемкость жидкости при постоянном давлении.

Вычислить c для воды при 100°C , если для нее

$$c_p^l = 1,01 \text{ кал/г} \cdot \text{град}, \quad \frac{dr}{dT} = -0,64 \text{ кал/г} \cdot \text{град}, \quad r = 539 \text{ кал/г}.$$

Каков физический смысл отрицательных значений c ?

34. Из-за поверхностного натяжения давление насыщенного пара p_r над жидкой каплей радиусом r (фиг. 85) больше, чем давление p_∞ (обычное значение давления насыщенного пара) над плоской границей жидкой фазы.



Фиг. 85.

а) Вывести соотношение между p_r и r .

б) При каком критическом значении радиуса r_c такой капли она может расти в перенасыщенном паре, для которого $p > p_\infty$?

35. Исходя из того, что теплоемкость c насыщенного пара отрицательна (см. задачу 33), объяснить, почему при внезапном расширении в камере Вильсона возникает пересыщенный пар.

(Указание. Рассмотреть адиабаты и кривую давления насыщенного пара в плоскости $p - T$.)

36. При низких температурах некоторые металлы становятся сверхпроводящими. В этом состоянии они обладают замечательным свойством (эффект Мейсснера), заключающимся в том, что внешнее магнитное поле не проникает внутрь металла ($B = 0$ даже при $H \neq 0$). Однако, когда внешнее магнитное поле становится больше определенного критического значения $H_c(T)$, сверхпроводящее состояние разрушается и переходит в нормальное, так что B становится равным H (при $|H| > H_c$ имеем $B = H$). На фиг. 86 приведена кривая зависимости критического магнитного поля $H_c(T)$ от T . Она делит плоскость $H - T$ на две части, соответ-

ствующие сверхпроводящему состоянию s и нормальному состоянию n .

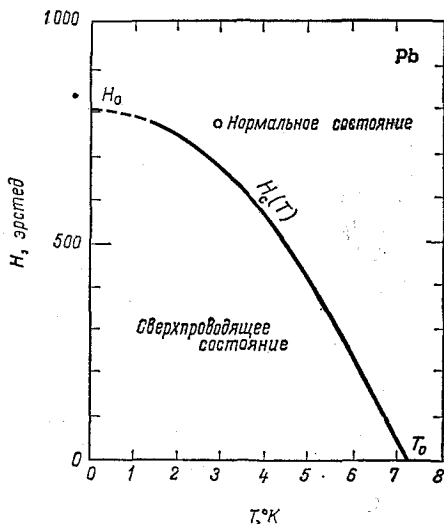
а) Определить скрытую теплоту $s \rightarrow n$ -перехода при $H \neq 0$ и $T < T_0$.

б) Вывести формулу Рутгерса

$$\left(\frac{dH_c}{dT}\right)_{T=T_0}^2 = \frac{4\pi}{\bar{V}} \left(\frac{C_s - C_n}{T}\right)_{T=T_0}.$$

Здесь C_s и C_n — удельные молярные теплоемкости соответственно сверхпроводящего и нормального состояний, а \bar{V} — удельный молярный объем.

в) Найти соотношение между C_s и C_n при произвольной температуре, считая, что $H_c = H_0 [1 - (T/T_0)^2]$.



Ф и г. 86.

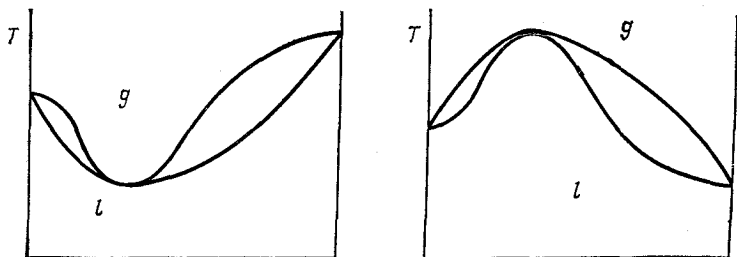
37. При возгонке смеси двух разных сортов жидкостей может возникнуть такая ситуация, что для некоторой температуры и концентрации состав раствора будет совпадать с составом пара. Это явление называется *азетропией*. Показать, что указанная температура соответствует максимуму или минимуму на кривых газообразной и жидкой фаз на фазовых диаграммах типа изображенных на фиг. 87.

38. Рассмотрим вещество А, содержащее примесь В.

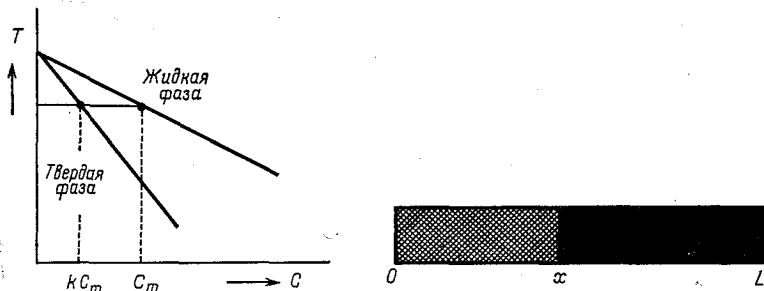
В области фазовой диаграммы, соответствующей малым концентрациям В, кривые жидкой и твердой фаз можно приближенно считать прямыми. Обозначим через C концентрацию примеси В в твердой фазе, выпадающей в осадок из жидкой фазы, где концентрация примеси равна C_m^0 . Отношение $C/C_m^0 = k$ называется *константой сегрегации*. Изображенный на фиг. 88 расплавленный стержень длиной L , концентрация вещества В в котором равна C_m^0 , охлаждается с левого конца и затвердевает. Показать, что концентрация примеси В на расстоянии x от левого конца описывается формулой

$$C(x) = kC_m^0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k-1}.$$

Предполагается, что в твердой фазе диффузии атомов не происходит, а в жидкой фазе диффузия происходит так быстро, что концентрация все время остается однородной (принцип метода зонной плавки).



Ф и г. 87.



Ф и г. 88.

39. Для некоторых типов высокополимерных растворов химические потенциалы растворителя и растворенного вещества приблизительно выражаются следующим образом:

$$\bar{G}_1 = \bar{G}_1^0(T, p) + RT \left[\ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{1}{r}\right) (1 - \varphi_1) \right] + w (1 - \varphi_1)^2,$$

$$\bar{G}_2 = \bar{G}_2^0(T, p) + RT [\ln \varphi_2 - (r - 1) (1 - \varphi_2)] + rw (1 - \varphi_2)^2.$$

Здесь r обозначает степень полимеризации, а φ_i — объемные доли:

$$\varphi_1 = \frac{N_1}{N_1 + rN_2}, \quad \varphi_2 = \frac{rN_2}{N_1 + rN_2},$$

где N_1 и N_2 — соответственно число молекул растворителя и высокополимерных молекул растворенного вещества. Предполагается, что каждая молекула полимера состоит из r мономеров, а объем, занимаемый мономером, примерно равен объему молекулы растворителя. В этом случае:

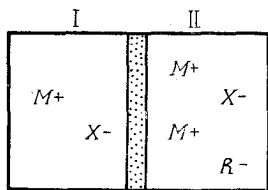
а) показать, что приведенные выше химические потенциалы удовлетворяют уравнению Гиббса — Дюгема;

б) сравнить энтропию смешения данного раствора с энтропией смешения идеального раствора;

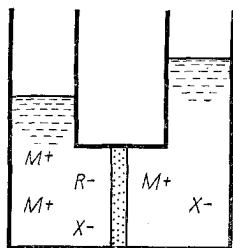
в) вывести соотношение, связывающее теплоту смешения с концентрацией раствора;

г) исследовать зависимость осмотического давления и давления пара растворенного вещества от концентрации его в растворе.

40. Водный раствор с концентрацией x_1^0 молекул M^+X^- налит в резервуар I, а другой раствор с концентрацией x_2^0 молекул M^+R^- — в другой резервуар II, отделенный от первого полупроницаемой мембраной, через которую проходят ионы M^+ и X^- , но не проходят ионы R^- (фиг. 89). В результате диффузии ионов M^+ и X^- через мембрану в системе устанавливается равновесие (равновесие мембраны Доннана). Найти равновесные концентрации x_1' и x_1'' вещества M^+X^- в резервуарах I и II. Растворы для простоты считать очень сильно разбавленными и удовлетворяющими всем соотношениям для разбавленных идеальных растворов. (Указание. Растворы все время должны оставаться электрически нейтральными.)



Ф и г. 89.



Ф и г. 90.

41. В случае, рассмотренном в предыдущей задаче, на противоположных стенках полупроницаемой мембраны возникает разность потенциалов. Рассмотрев электрохимические потенциалы, получить формулу для этой разности потенциалов.

42. Полупроницаемая мембрана (непроницаемая для ионов R^-) помещена в U-образную трубку, одна половина которой заполнена раствором M^+R^- (фиг. 90). Измеряется осмотическое давление. При добавлении раствора электролита M^+X^- , который может проходить через мембрану, наблюдается уменьшение осмотического давления. Объяснить это явление, считая для простоты растворы разбавленными и идеальными.

43. В таблице приведены экспериментальные значения понижения θ температуры замерзания в зависимости от моляльности

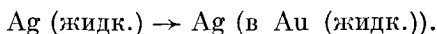
водного раствора HCl . Определить по этим данным осмотический коэффициент g и сравнить его с предельным значением (4.56), получаемым из закона Дебая — Хюккеля (см. примеры 6 и 8).

$10^3 m_2$, моль/кг	$10^2 \theta$, град	$10^3 m_2$, моль/кг	$10^2 \theta$, град
0,627	0,228	3,526	1,286
1,179	0,434	4,520	1,644
1,245	0,455	6,879	2,494
1,474	0,542	10,633	3,843
2,228	0,815		

44. В примесном полупроводнике n -типа атом примеси (донор) D ионизуется в ходе реакции $D \rightleftharpoons D^+ + e$, причем освобождается электрон проводимости e . Считая кристалл с примесью атомов D и ионов D^+ идеальным разбавленным твердым раствором, а электроны проводимости — идеальным газом, вывести на основе термодинамического рассмотрения формулу для равновесной плотности электронов проводимости.

З а м е ч а н и е. Так как электроны проводимости могут свободно двигаться в кристалле, их можно рассматривать как своего рода газ. При низкой концентрации электронов применимо приближение идеального газа.

45. Расплавленное серебро хорошо растворяется в расплавленном золоте



Чтобы этот процесс протекал обратимо, Вагнер и Энгельгардт составили электрохимический элемент



и измерили его э. д. с. Экспериментальные данные относительно зависимости э. д. с. от концентрации x приведены в таблице. Предполагая, что жидкий раствор $\text{Ag}_x \text{Au}_{1-x}$ является идеальным, найти э. д. с. при $x = 0,5$ и 1360°K . В таблице приведены данные для э. д. с. при одной и той же температуре. Определить из этих данных коэффициент активности γ , даваемый формулой (4.43).

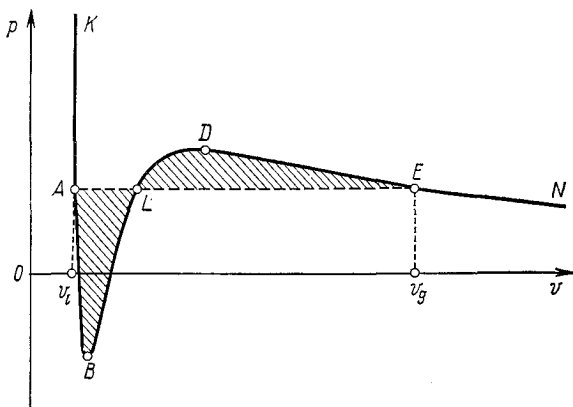
46. В применении к случаю химического равновесия принцип Ле-Шателье означает следующее: а) Если при постоянном давлении повышать температуру, то химическое равновесие смещается таким образом, чтобы происходило поглощение

x	E , в
0,846	0,021
0,716	0,045
0,602	0,074
0,471	0,114
0,263	0,198

тепла. б) Если при постоянной температуре увеличивать давление, то химическое равновесие сдвигается таким образом, чтобы объем рассматриваемой системы уменьшался. Доказать справедливость этих положений.

[В]

47. Доказать правило Максвелла, рассмотренное в примере 1 для газа ван дер Ваальса. Заметим, что состояния, для которых на $p - V$ -диаграмме $(\partial p / \partial V)_T > 0$, являются не физическими, так как в них нарушаются условия термодинамической устойчивости. Поэтому для доказательства равенства термодинамических



Ф и г. 91.

потенциалов для точек A и E (фиг. 91) следует рассматривать квазистатический процесс, при котором система проходит только через физические состояния, не затрагивая упомянутые выше нефизические состояния. Использовать тот факт, что C_V является функцией только T (см. задачу 34).

48. В парамагнитной области выше температуры Кюри T_c магнитная восприимчивость ферромагнетика подчиняется закону Кюри — Вейсса

$$\chi_T = \frac{A}{T - T_c} \quad (A \text{ — положительная постоянная}).$$

С помощью термодинамического рассмотрения исследовать скачок теплоемкости такого вещества в точке Кюри и спонтанную намагниченность ниже температуры Кюри. (Указание. Если свободную энергию $F(M, T)$ представить в виде разложения $F(M, T) = F(0, T) + \frac{1}{2}\alpha(T)M^2 + \beta(T)M^4/4! + \dots$, то $\alpha(T_c) = 0$

и $\beta(T_c) > 0$. В качестве приближения рассмотреть разложение лишь до членов порядка M^4 .)

49. Объяснить с помощью термодинамического рассмотрения, почему в водяном паре капли воды конденсируются вокруг ионов и при быстром расширении камеры Вильсона в ней видны следы ионов. (Указание. Свободная энергия воды понижается при поляризации ее электрическим зарядом иона.)

50. Определить условия, при которых высокополимерный раствор, описанный в задаче 39, распадается на две фазы

РЕШЕНИЯ

1. а) Условия теплового равновесия для двух фаз заключаются в том, что для этих фаз должны быть равны температуры, давления и термодинамические потенциалы $G = F + pV$ (на 1 моль) [см. (4.1) — (4.3)]. Давление $p = -(\partial F/\partial V)_T$ определяется взятым с обратным знаком наклоном кривой $F(V)$ для заданного значения T . Таким образом, в равновесном состоянии имеем

$$p = -\frac{\partial F_a}{\partial V_a} = -\frac{\partial F_b}{\partial V_b} \quad (1)$$

Далее, так как $G_a = G_b$, т. е. $F_a + pV_a = F_b + pV_b$, находим

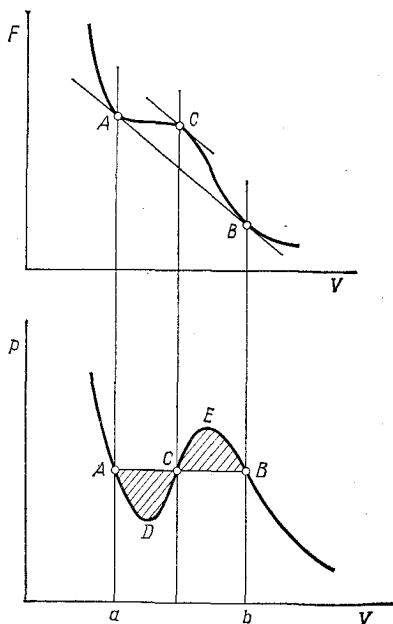
$$p = -\frac{F_a - F_b}{V_a - V_b} \quad (2)$$

Соотношения (1) и (2) показывают, что равновесие устанавливается между такими двумя состояниями, которые соответствуют точкам на кривых F_a и F_b , имеющих общую касательную (см. фиг. 79)

б) Пусть зависимости $F - V$ соответствует непрерывная кривая, изображенная на фиг. 92

верху. Полученное выше условие (2) можно записать в виде

$$-\int_a^b \frac{\partial F}{\partial V} dV = p(V_b - V_a),$$



Ф и г. 92.