

# Cvičení z termodynamiky a statistické fyziky

autoři: Jakub Fišák a další

1. Necht'  $F(x, y) = x \cdot e^{x^2+y^2}$ . Spočítejte (a)  $\frac{\partial F}{\partial x}$ , (b)  $\frac{\partial F}{\partial y}$ , (c)  $\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}$ , (d)  $\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}$ , (e)  $\frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}$ , (f)  $\frac{\partial^2 F}{\partial y^2}$ .

**Řešení:**

$$(a) \frac{\partial(x \cdot e^{x^2+y^2})}{\partial x} = \exp(x^2 + y^2) + 2x^2 \exp(x^2 + y^2) = \exp(x^2 + y^2)(1 + 2x^2),$$

$$(b) \frac{\partial(x \cdot e^{x^2+y^2})}{\partial y} = 2xy \exp(x^2 + y^2),$$

$$(c) \frac{\partial^2(x \cdot e^{x^2+y^2})}{\partial x^2} = 4x \exp(x^2 + y^2) + (1 + 2x^2) 2x \exp(x^2 + y^2) = \exp(x^2 + y^2)(4x + 2x + 4x^3) = \exp(x^2 + y^2)(6x + 4x^3) = 2x(3 + 2x^2) \exp(x^2 + y^2)$$

$$(d) \frac{\partial^2(x \cdot e^{x^2+y^2})}{\partial x \partial y} = 2y(1 + 2x^2) \exp(x^2 + y^2),$$

$$(e) \frac{\partial^2(x \cdot e^{x^2+y^2})}{\partial y \partial x} = 2y \exp(x^2 + y^2) + 4x^2 y \exp(x^2 + y^2) = 2y \exp(x^2 + y^2)(1 + 2x^2),$$

$$(f) \frac{\partial^2(x \cdot e^{x^2+y^2})}{\partial y^2} = 2x \exp(x^2 + y^2) + 4xy^2 \exp(x^2 + y^2) = 2x \exp(x^2 + y^2)(1 + y^2).$$

2. Bud'  $d\omega = A(x, y)dx + B(x, y)dy$  libovolná diferenciální forma (Pfaffián). Ukažte, že v případě, že  $d\omega$  je úplný diferenciál (existuje funkce  $F(x, y)$  tak, že  $d\omega = dF$ ), musí platit

$$a) \quad \frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}, \quad b) \quad \oint d\omega = 0,$$

(b) pro každou uzavřenou integrační cestu.

**Řešení:**

(a) Za splněního předpokladu

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy = A(x, y)dx + B(x, y)dy$$

jelikož platí záměnnost druhých derivací:

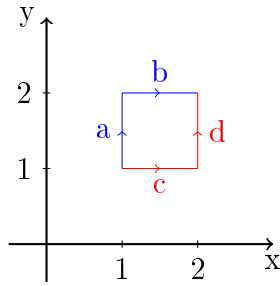
$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial F}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial F}{\partial x} = \frac{\partial B(x, y)}{\partial x} = \frac{\partial A(x, y)}{\partial y}$$

jelikož zřejmě platí

$$A(x, y) = \frac{\partial F}{\partial x}, B(x, y) = \frac{\partial F}{\partial y}$$

(b) Pro výpočet využijeme Stokesův teorém, který je ve tvaru

$$\int_V d\omega = \int_{\partial V} \omega$$



Obrázek 1: Znázornění kruhového děje k úloze 3.

Spočítáme levou stranu

$$\oint_{\mathcal{C}} dF = \oint_{\mathcal{C}} \left( dx \frac{\partial F}{\partial x} + dy \frac{\partial F}{\partial y} \right) = \int_{\mathcal{S}(\partial\mathcal{S}=\mathcal{C})} d \left( dx \frac{\partial F}{\partial x} + dy \frac{\partial F}{\partial y} \right) = \int_{\mathcal{S}(\partial\mathcal{S}=\mathcal{C})} d(dF) = 0,$$

nebot' vnější derivace z vnější derivace libovolné formy je vždy nulová.

Alternativní řešení: parametrizujeme integrační cestu

$$\begin{aligned} \oint d\omega &= \int_{s_0}^{s_1} \left( \frac{\partial F}{\partial x}(x(s), y(s)) \frac{dx}{ds} ds + \frac{\partial F}{\partial y}(x(s), y(s)) \frac{dy}{ds} ds \right) = \\ &= \int_{s_0}^{s_1} \frac{dF}{ds} ds = F(x(s_1), y(s_1)) - F(x(s_0), y(s_0)) = 0. \end{aligned}$$

**3.** Bud'  $d\omega_1 = (x^2 - y) dx + x dy$ . Je to úplný diferenciál, je  $d\omega_2 = d\omega_1/x^2$  úplný diferenciál? Vypočtete integrál  $\int d\omega$  mezi body  $(1, 1)$  a  $(2, 2)$  podél přímek  $(1, 1) \rightarrow (1, 2) \rightarrow (2, 2)$  a  $(1, 1) \rightarrow (2, 1) \rightarrow (2, 2)$ .

**Řešení:**

Jelikož derivace členu  $udx$  podle  $y$  je rovna  $-1$  a derivace druhého členu podle  $x$  je rovna  $1$ , není tento výraz úplný diferenciál. Po podělení  $x^2$  dostaneme obě derivace rovny  $-\frac{1}{x^2}$ , takže to úplný diferenciál je. Výpočet křivkového integrálu provedeme následovně: integrál můžeme rozdělit na dvě části

$$\int_{\mathcal{C}} d\omega_1 = \int_{\mathcal{C}_1} d\omega_1 + \int_{\mathcal{C}_2} d\omega_1$$

Následně parametrizujeme integrační cestu, která je znázorněna na obrázku 1. Pro cestu a a b jsou parametry následující:

$$(a): x = 1, y = t, t \in [1, 2],$$

$$(b): x = t, y = 2, t \in [1, 2].$$

Můžeme tedy spočítat příslušné integrály:

$$\int_{\mathcal{C}_1} d\omega_1 = \int_1^2 dt = 1$$

nebot'  $dx = 0$ . Druhá část:

$$\int_{\mathcal{C}_2} d\omega_1 = \int_1^2 dt (t^2 - 2) = \left[ \frac{t^3}{3} - 2t \right]_1^2 = -\frac{2}{3}$$

Výsledek je tedy roven

$$\int_{\mathcal{C}} d\omega_1 = \frac{1}{3}$$

V případě integrace po modré integrační cestě dostaneme výsledek  $\frac{10}{3}$ . Pokud integrujeme  $d\omega_1/x^2$ , dostaneme pro oba případy stejný výsledek 1.

**4.** Je  $d\omega = p dV + V dp$  úplný diferenciál? Pokud ano, určete funkci  $F$  jejímž úplným diferenciálem je  $d\omega$ . Spočtete integrál  $\int d\omega$  mezi body  $(V_1, p_1)$  a  $(V_2, p_2)$  podél přímek  $(V_1, p_1) \rightarrow (V_1, p_2) \rightarrow (V_2, p_2)$  a  $(V_1, p_1) \rightarrow (V_2, p_1) \rightarrow (V_2, p_2)$ .

**Řešení:**

Z podmínek integrability plyne, že se jedná o úplný diferenciál. Funkci  $\omega$  najdeme snadno. Víme, že

$$\frac{\partial F}{\partial V} = p$$

potom

$$F = pv + g(p)$$

derivace této funkce podle tlaku je rovna  $V$ , odtud

$$\frac{\partial F}{\partial p} = V = V + \frac{dg(p)}{dp}$$

pro derivaci funkce  $g(p)$  dostaneme, že je nulová, a proto musí být funkce  $g(p)$  nějaká konstanta. Funkce  $F$  je tedy rovna

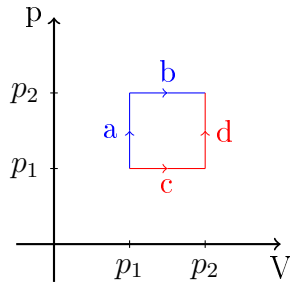
$$F(p, V) = pV + \text{konst}$$

Křivkový integrál spočítáme analogicky předchozímu případu. Na obr. 2 jsou znázorněny integrační cesty. křivkový integrál po modré cestě vyjde  $-V_1p_1 + V_2p_2$  a po červené cestě samozřejmě úplně stejně.

**5.** Je  $dQ = c dT + R\frac{T}{V} dV$  úplný diferenciál? Spočtete integrál  $\int d\omega$  mezi body  $(V_1, T_1)$  a  $(V_2, T_2)$  podél přímek  $(V_1, T_1) \rightarrow (V_1, T_2) \rightarrow (V_2, T_2)$  a  $(V_1, T_1) \rightarrow (V_2, T_1) \rightarrow (V_2, T_2)$ . Jakou funkcí  $f(V, T)$  musíme  $dQ$  vynásobit, aby součin  $f dQ$  byl úplným diferenciálem? Určete funkci  $S$  pro níž  $dS = f dQ \cdot c$  a  $R$  jsou konstanty.

**Řešení:**

Jelikož derivace prvního členu podle objemu je nulová a derivace druhého členu podle teploty je rovna  $\frac{R}{V}$ , nejedná se o úplný diferenciál. Integrace probíhá po podobných integračních cestách jako je znázorněno v 2, integrál po modré integrační cestě je roven  $RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + c(T_2 - T_1)$  a po červené integrační cestě:  $RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + c(T_2 - T_1)$ .



Obrázek 2: Znázornění kruhového děje k úloze 4.

Následuje mírně složitější část. Musíme najít takovou funkci  $f(T, V)$ , aby byla splněna podmínka

$$\frac{\partial(f(T, V)c)}{\partial V} = \frac{\partial(f(T, V)R\frac{T}{V})}{\partial T}$$

Spočítáme derivaci na obou stranách:

$$c \frac{\partial f}{\partial V} = R \frac{T}{V} \frac{\partial f}{\partial T} + fR$$

po vynásobení  $V$  dostaneme rovnici se separovanými proměnnými

$$cV \frac{\partial f}{\partial V} = RT \frac{\partial f}{\partial T} + fR$$

funkci  $f$  pak můžeme předpokládat ve tvaru

$$f(T, V) = g(T) \cdot h(V)$$

Dosadíme a vydělíme  $V \cdot g(T) \cdot h(V)$

$$cV \frac{1}{h(V)} \frac{\partial h(V)}{\partial V} = RT \frac{1}{g(T)} \frac{\partial g(T)}{\partial T} + R$$

Levá strana nyní závisí pouze na objemu, pravá strana zase pouze na teplotě. Aby bylo možné splnit rovnost pro libovolné  $V$  i  $T$ , musí být obě dvě strany konstantní. Z této rovnice tedy vypadnou dvě diferenciální rovnice pro objem a teplotu:

$$cV \frac{1}{h(V)} \frac{\partial h(V)}{\partial V} = \text{konst.}$$

řešením je, po vydělení rovnice objemem

$$c \ln(h(V)) = \text{konst.} \cdot \ln(V)$$

potom je funkce  $h(V)$  rovna

$$h(V) = V^{\frac{\text{konst.}}{c}}.$$

Zaměříme se na pravou stranu:

$$RT \frac{1}{g(T)} \frac{\partial g(T)}{\partial T} + R = \text{konst}$$

řešíme též separací proměnných:

$$\frac{1}{g(T)} \frac{\partial g(T)}{\partial T} = \frac{k}{R} - 1$$

a výsledek je

$$\ln(g(T)) = \left( \frac{\text{konst.}}{R} - 1 \right) \ln(T)$$

potom

$$g(T) = T^{\frac{\text{konst.}}{R} - 1}$$

Vzpomeneme si nyní na funkci  $f(T, V) = g(T) \cdot h(V)$ , do které dosadíme výsledek našich výpočtů

$$f(T, V) = V^{\frac{\text{konst.}}{c}} \cdot T^{\frac{\text{konst.}}{R} - 1}$$

kde konst. je libovolné. Proto zvolíme nejjednodušší řešení konst. = 0:

$$f(V, T) = \frac{1}{T}$$

**6.** Necht'  $x, y$  a  $z$  jsou 3 stavové veličiny, spojené stavovou rovnicí  $f(x, y, z) = 0$ . Ukažte platnost vztahů

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z^{-1} \quad (1)$$

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \quad (2)$$

a

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_w + \left( \frac{\partial x}{\partial w} \right)_y \left( \frac{\partial w}{\partial y} \right)_z \quad (3)$$

přičemž dolní index označuje konstantní veličinu a  $w$  je další stavovou veličinou,  $w = w(x, y, z)$ .

**Řešení:**

Spočítáme parciální derivace podle  $x$  a  $y$  za předpokladu, že je  $z$  konstantní:

$$\begin{aligned} \frac{df}{dx} &= \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} + \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x,z} = 0 \\ \frac{df}{dy} &= \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x,z} + \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} = 0 \end{aligned}$$

z každé rovnice vyjádříme člen neobsahující  $f$  :

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}}, \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}}{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}}$$

po vynásobení obou dvou výrazů máme:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}} \cdot \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}}{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}} = 1$$

což dokazuje (1). Rozepišme nyní pravou stranu výrazu

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}}$$

derivace na pravé straně transformujeme do  $z$ -ových souřadnic

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{y,z}}{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,z}} = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x} = -\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x$$

tímto je dokázán výraz (2). Připomeňme si vzorec transformace souřadnic  $(x, y, z) \rightarrow (u, v, w)$  pro derivaci:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_{v,w} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{y,z} + \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_{u,w} \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{y,z} + \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_{u,v} \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_{y,z}$$

využijeme tohoto vztahu za předpokladu, že transformujeme pouze jedinou souřadnici  $z \rightarrow w$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{y,w} + \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)$$

**7.** Stavová rovnice  $pV = NkT$  váže proměnné  $p, V$  a  $T$ , přičemž  $N$  a  $k$  jsou konstanty. Příímým výpočtem ověřte, že

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

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

**Řešení:**

Podívejme se tedy postupně na jednotlivé rovnice:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T &= -\frac{NkT}{V^2} = -\frac{p}{V}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \left(-\frac{NkT}{p^2}\right)^{-1} = \left(-\frac{V}{p}\right)^{-1} = -\frac{p}{V} \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V &= \frac{Nk}{V} = \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{V}{Nk}\right)^{-1} = \left(\frac{T}{p}\right)^{-1} = \frac{p}{T} \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T &= -\frac{NkT}{V^2} = -\frac{p}{V}, \quad -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -\frac{p}{T} \frac{p}{Nk} = -\frac{p}{T} \cdot \frac{T}{V} = -\frac{p}{V} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p &= \frac{T}{V}, \quad -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{T}{p} \left(-\frac{p}{V}\right) = -\frac{T}{V} \end{aligned}$$

8. Stavová rovnice ideálního plynu může být zapsána jako

- $pV = NkT$ ,
- $pV = n_1RT$ ,
- $p = \frac{\rho kT}{\mu}$ ,
- $p = nkT$ ,

kde  $p, V, T$  jsou tlak, objem a teplota,  $N$  je počet částic,  $n$  jejich koncentrace,  $k$  je Boltzmannova konstanta ( $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ),  $R$  je plynová konstanta ( $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $n_1$  je látkové množství,  $\rho$  je hustota plynu a  $\mu$  molekulová hmotnost. Ověřte rozměr  $k$  a  $R$ . Jaký rozměr má  $n$ ? Ukažte, že jednotlivé rovnice jsou ekvivalentní ( $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).

**Řešení:**

Rozměry jednotlivých konstant určíme z příslušných stavových rovnic

$$\begin{aligned} [k] &= \frac{[p][V]}{[N][T]} = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{m}^3}{\text{K}} = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \\ [R] &= \frac{[p][V]}{[n_1][T]} = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$n$  má rozměr  $\text{m}^{-3}$ . Je to koncentrace částic. Nyní k odvození ekvivalence mezi jednotlivými tvary rovnice: Druhou rovnicí odvodíme z té první velmi snadno: pravou stranu rovnice rozšíříme Avogadrovou konstantou

$$pV = N \frac{N_A}{N_A} kT$$

jelikož je  $N_A k = R$  - molární plynová konstanta a  $N/N_A = n$ , dostáváme hledanou druhou rovnici

$$pV = nRT$$

Pro odvození třetí rovnice vyjděme opět z první rovnice. Předpokládejme, že známe střední molekulovou hmotnost  $\mu$ , se kterou rozšíříme pravou stranu stavové rovnice

$$pV = N \frac{\mu}{\mu} kT$$

zde opět  $N\mu$  je střední hmotnost  $N$  částic. Rovnici ještě podělíme objemem

$$p = \frac{m}{V} \frac{1}{\mu} kT$$

a vidíme, že jsme dostali ve výrazu hledanou hustotu

$$p = \frac{\rho}{\mu} kT$$

Odvození poslední stavové rovnice je vskutku jednoduché. První rovnici totiž stačí vydělit objemem a uvědomit si, že  $N/V = n$ , tj. koncentrace částic

$$p = nkT$$

Tot' vše.

**9.** Při konstantní teplotě 20°C se ideální plyn kvazistaticky rozpíná ze stavu s tlakem 20 atm do stavu s tlakem 1 atm. Jakou práci vykoná 1 mol plynu?

**Řešení:**

Práce je obecně rovna

$$W = \int_{V_1}^{V_2} dV p(T) = \int_{V_1(p_1)}^{V_2(p_2)} dV \frac{nRT}{V} = nR \ln(V) \Big|_{V_1(p_1)}^{V_2(p_2)} =$$

$$nRT \ln \frac{V_2(p_2)}{V_1(p_1)} = nRT \ln \frac{\frac{nRT}{p_2}}{\frac{nRT}{p_1}} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \approx 8.31 \cdot 293.15 \cdot \ln(10) \text{ J} \approx 5.6 \text{ kJ} \quad (4)$$

**10.** Při kvazistatické adiabatické expanzi 6 litrů hélia o teplotě 350 K klesá tlak ze 40 atm na 1 atm. Vypočtěte výsledný objem a teplotu (předpokládejte platnost stavové rovnice ideálního plynu). Získané výsledky srovnajte s hodnotami, které by vyšly pro izotermickou expanzi ( $\kappa = 1, 63$ ). Předpokládejte, že se jedná o ideální plyn.

**Řešení:**

Pro adiabatický děj platí

$$pV^\kappa = \text{konst.}$$



potom

$$p_0 V_0^K = p_1 V_1^K$$

tj. nový objem je roven

$$V_1 = \sqrt[\kappa]{\frac{p_0}{p_1}} V_0 = \sqrt[1.63]{40} \cdot 61 \approx 571$$

Pro výpočet teploty musíme nejprve zjistit látkové množství plynu. To provedeme snadno ze stavové rovnice ideálního plynu, kde využijeme veličiny z počátečního stavu plynu

$$p_0 V_0 = nRT_0 \rightarrow n = \frac{p_0 V_0}{RT_0}$$

samotnou teplotu spočítáme též ze stavové rovnice, ale pro konečný stav

$$p_1 V_1 = nRT_1 \rightarrow T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{p_1 V_1}{p_0 V_0} T_0 = \frac{p_1 V_1}{p_0 V_0} T_0 = \frac{p_1}{p_0} \sqrt[\kappa]{\frac{p_0}{p_1}} T_0 = \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{1}{\kappa}-1} T_0 \approx 40^{\frac{1}{1.63}-1} \cdot 350 \text{ K} = 84.11 \text{ K}$$

Nyní se zaměříme na srovnání s izotermickou expanzí. Teplota je stejná, tou se zabývat nemusíme. Z rovnice  $p_0 V_0 = p_1 V_1$  snadno zjistíme, že objem bude

$$V_1 = \frac{p_0}{p_1} V_0 = 40 \cdot 61 = 2401$$

konečný objem je tedy přibližně čtyřikrát větší než v případě adiabatické expanze.

**11.** Spočtete práci vykonanou ideálním plynem při kvazistatické adiabatické expanzi ze stavu charakterizovaného  $p_1, V_1$  do stavu  $p_2, V_2$ . Určete práci, kterou plyn vykoná, přechází-li z počátečního do koncového stavu nejdříve izochorickým dějem a poté izobarickým, nebo nejdříve izobarickým dějem a poté izochorickým.

**Řešení:**

Pro adiabatický děj platí, že  $pV^K = \text{konst.} = p_1 V_1^K = p_2 V_2^K$ . Práci pak snadno spočítáme

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} dV p = \int_{V_1}^{V_2} dV \frac{p_1 V_1^\kappa}{V^\kappa} = p_1 V_1^\kappa \frac{V^{1-\kappa}}{1-\kappa} \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{p_1 V_1^\kappa}{1-\kappa} (V_2^{1-\kappa} - V_1^{1-\kappa}) \\ &= \frac{p_1 V_1}{1-\kappa} \left[ \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\kappa} - 1 \right] \end{aligned}$$

Druhou část příkladu snadno spočítáme úvahou. Vykonaná práce je rovna ploše mezi křivkou a osou  $V$ . Podíváme-li se na  $pV$  diagram jednotlivých procesů 2 je zřejmé, že při izochorických dějích se práce nekoná, takže hlavní příspěvek budou mít izobarické děje. Výpočet práce se tedy omezuje na výpočet obsahu obdélníku. Je-li nejprve izochorický a potom izobarický děj, vykonaná práce je rovna

$$W_1 = p_2 (V_2 - V_1)$$

pro druhý případ

$$W_1 = p_1 (V_2 - V_1).$$

**12.** Při výměně vzduchu mezi spodními a horními vrstvami troposféry dochází k expanzi, popř. kompresi vzduchu: stoupající vzduch se rozepíná v oblasti menšího tlaku. Vzhledem k malé tepelné vodivosti vzduchu je možno pokládat procesy expanze a komprese za adiabatické. Vypočtěte změnu teploty s výškou následkem těchto procesů. (Vzduch považujte za ideální plyn.)

**Řešení:**

Nejprve si zopakujme základní rovnice, které použijeme: jedná se o ideální plyn, a proto se bude hodit jeho stavová rovnice

$$pV = nRT$$

a rovněž z informace, že děj můžeme považovat za adiabatický

$$pV^\kappa = \text{konst.}$$

Tuto rovnici však chceme vyjádřit pomocí teploty místo objemu, využijeme tedy stavovou rovnici a dostaneme

$$p \left( \frac{RT}{p} \right)^\kappa = p^{1-\kappa} R^\kappa T^\kappa = p^{1-\kappa} T^\kappa = \text{konst.}$$

výraz diferencujeme

$$(1 - \kappa)p^{-\kappa} R^\kappa T^\kappa dp = p^{1-\kappa} R^\kappa \kappa T^{\kappa-1} dT = 0$$

něco se tu pokrátí a rovnice se pak zjednoduší na

$$(1 - \kappa)dp + \frac{p\kappa}{T} dT = 0 \quad (5)$$

Nás nyní bude zajímat, kde vzít závislost na výšce. Proto si vzpomeneme na Eulerovu rovnici proudění tekutin (která se bude hodit i v některých dalších příkladech)

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v} = -\frac{\nabla p}{\rho} - g \quad (6)$$

Předpokládejme stacionární proudění a též zanedbejme nelineární člen. Potom dostaneme rovnici hydrostatické rovnováhy ve tvaru

$$\nabla p = -\rho g$$

což můžeme přepsat na

$$dp = -\rho g dh$$

a dosadit do (5)

$$-\rho g \frac{\kappa - 1}{\kappa} \frac{dh}{p} = \frac{dT}{T} = \frac{1}{T} \frac{dT}{dh} dh$$

v rovnici nám ještě překáží tlak, kterého se zbavíme pomocí stavové rovnice ideálního plynu ve tvaru

$$p = \frac{\rho}{\mu} kT$$

potom

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{\mu g}{k} \frac{\kappa - 1}{\kappa}$$

Pro  $g = 9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ ,  $\mu = 29m_{\text{H}}$  a  $\kappa = 1.4$  vyjde

$$\frac{dT}{dh} \approx 10 \text{ K} \cdot \text{km}^{-1}$$

**13.** Předpokládejme, že atmosféra planety Venuše obsahuje  $k_1 = 96.5\%$  molekul  $\text{CO}_2$  a  $k_2 = 3.5\%$  molekul  $\text{N}_2$ . Ostatní složky můžeme zanedbat. Teplota atmosféry je  $t = 464^\circ\text{C}$  a atmosférický tlak na povrchu Venuše obsahuje  $p_0 = 9.1\text{MPa}$ . Hmotnost planety je  $M = 4.87 \cdot 10^{24} \text{ kg}$  a poloměr  $R = 6052 \text{ km}$ .

(a) Určete hustotu  $\rho_0$  atmosféry a gravitační zrychlení  $g_v$  u povrchu Venuše.

(b) K výzkumu atmosféry planety použijeme otevřený „horkovzdušný balon“ (plněný ovšem atmosférou planety) o objemu  $V = 50 \text{ m}^3$ . Hmotnost konstrukce je  $m = 100 \text{ kg}$ . Na jakou teplotu  $t_1$  musíme ohřát plyn v balonu, aby začal stoupat nad povrch planety? Při které teplotě  $t_2$  uvnitř balonu dosáhneme výšky  $1 \text{ km}$ ?

Rotaci Venuše a pokles gravitačního zrychlení při výstupu balonu zanedbejte. Teplotu atmosféry do výšky  $1 \text{ km}$  považujte za konstantní. Molární hmotnosti obou hlavních složek atmosféry Venuše jsou  $M_m(\text{CO}_2) = 44.0 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M_m(\text{N}_2) = 28.0 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Řešení:**

(a) Hustotu atmosféry určíme pomocí stavové rovnice ve tvaru

$$p = \frac{\rho k_{\text{B}} T}{\mu}$$

kde  $\mu$  je střední molekulová hmotnost, kterou spočítáme pomocí vzorce

$$\mu = \frac{k_1 M_{m_1} + k_2 M_{m_2}}{N_{\text{A}}} = 7.21 \times 10^{-24} \text{ kg}$$

Hustota atmosféry je potom rovna

$$\rho = \frac{\mu p}{k_{\text{B}} T} = 64.518 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Velikost gravitačního zrychlení spočítáme přímým dosazením do vzorce

$$a_g = \frac{GM}{R^2} = 8.87 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$$

(b) K výpočtu teploty využijeme Archimedova zákona. Velikost vztlakové síly musí být větší nebo rovna velikosti síly tíhové, rozepsáno

$$\rho_{\text{atm.}} V_{\text{bal}} g \geq mg = (m_{\text{bal}} + m_{\text{plyn}}) g = \frac{m}{V} + \frac{\mu p}{k_{\text{B}} T}$$

z této rovnice snadno vyjádříme teplotu ve tvaru

$$T \geq \frac{T_{\text{atm}}}{1 - \frac{mk_{\text{B}}T_{\text{atm.}}}{V\mu p}} = 760.73 \text{ K}$$

Pro výpočet teploty potřebné k tomu, aby mohl balon vzletnout do výšky 1 km potřebujeme určit hustotu/tlak atmosféry v příslušné výšce. Barometrickou rovnici můžeme odvodit z rovnice hydrostatické rovnováhy, kterou zapíšeme ve tvaru

$$\frac{\partial p}{\partial h} = -\rho g$$

do které dosadíme stavovou rovnici ideálního plynu

$$\frac{\partial p}{\partial h} = -\frac{p\mu}{k_{\text{B}}T}g$$

řešení této rovnice je ve tvaru

$$p(h) = p_0 \exp\left(-\frac{\mu}{k_{\text{B}}T}h\right)$$

resp. hustota (dosazení do stavové rovnice)

$$\rho(h) = \frac{\mu p_0}{k_{\text{B}}T} \exp\left(-\frac{\mu}{k_{\text{B}}T}h\right) = 64.063 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Předpokládejme, že plyn v balonu má stejný tlak jako plyn v atmosféře, potom můžeme pomocí stavové rovnice napsat

$$p = \frac{\rho_{\text{ball}}}{\mu} k_{\text{B}} T = \frac{\rho_{\text{atm.}}}{\mu} k_{\text{B}} T_{\text{atm}}$$

odkud dostaneme

$$\rho_{\text{bal.}} = \rho_{\text{atm.}} \frac{T_{\text{atm.}}}{T_{\text{bal.}}}$$

Podmínka pro teplotu potom je

$$T_2 \geq \frac{T}{1 - \frac{m}{V\rho_0} \exp\left(\frac{\mu}{k_{\text{B}}T}h\right)} = 762 \text{ K}$$

**14.** Plyn je popsán stavovou rovnicí  $p = p(V, T)$ . Ukažte přímým výpočtem, že  $\delta Q$  není úplným diferenciálem.

### Řešení:

Vyjdeme z první věty termodynamické  $dE = \delta Q - p dV$ , ze které vyjádříme  $\delta Q$

$$\delta Q = dE + p dV$$

diferenciál energie můžeme rozepsat v proměnných teploty a objemu, potom

$$\delta Q = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

Vzpomeneme si, jaká podmínka musí platit pro úplný diferenciál a použijeme ji na příslušný vzorec

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

vzhledem k záměnnosti parciálních derivací dostaneme

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0$$

což je však ve sporu s předpokladem, že je tlak funkcí objemu. Tato podmínka tedy není splněna a zřejmě se nejedná o úplný diferenciál.

**15.** Energie částice uzavřené v nekonečně vysoké potenciálové jámě s rozměry  $L_x \times L_y \times L_z$  je dána vztahem

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \pi^2 \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

Předpokládejte, že  $L_x = L_y = L_z = L$ . Předpokládejte, že systém jako celek je charakterizován energií systému. Jak je určen mikrostav, jak makrostav? Spočítejte sílu, kterou částice působí na stěny nádoby. Určete vztah energie systému a tlaku.

### Řešení:

Makrostav je popsán makroskopickými charakteristikami systému, kterou můžeme přímo měřit. V tomto případě je makrostav charakterizován energií  $E(L, n_x, n_y, n_z)$ . Pro daný makrostav existuje několik mikrostavů, které však nemůžeme odlišit. Zde je mikrostav charakterizován hodnotami  $n_x, n_y, n_z$ .

Napišme, jak se změní energie systému při posunutí o pidi pidi kousek  $dx$ . Jelikož předpokládáme skutečně pidi pidi změnu, provedeme pak rozvoj pouze do prvního řádu

$$E(L + dx, L, L) = E(L, L, L) - \frac{\hbar^2 \pi^2}{mL^3} n_x^2 dx$$

Potom

$$dE = -\frac{\hbar^2 \pi^2}{mL^3} n_x^2 dx$$

Jelikož je v platnosti relace  $dE = -\mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$ , dostaneme pro působící sílu vzorec

$$F_x = \frac{\hbar^2 \pi^2 n_x^2}{mL^3}$$

tlak je roven  $p = F/S$ , a proto

$$p = \frac{\hbar^2 \pi^2 n_x^2}{mL^5}$$

Střední hodnoty jsou následující: tlak:

$$\langle p_x \rangle = \left\langle \frac{\hbar^2 \pi^2 n_x^2}{mL^5} \right\rangle = \frac{\hbar^2 \pi^2}{mL^5} \langle n_x^2 \rangle$$

a energie

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar^2 \pi^2}{mL^3} (\langle n_x^2 \rangle + \langle n_y^2 \rangle + \langle n_z^2 \rangle) = \frac{\langle p \rangle}{2L^3}.$$

**16.** Odvod'te z existence stavové rovnice  $f(p, V, T) = 0$  vztah

$$\alpha = p \cdot \beta \cdot \kappa$$

mezi termickým koeficientem roztažnosti  $\alpha := \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ , koeficientem izochorické rozptavenosti  $\beta := \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$  a koeficientem izotermické kompresibility  $\kappa := -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ .

**Řešení:**

Dosadíme příslušné výrazy do pravé strany

$$p \cdot \beta \cdot \kappa = p \cdot \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left[ -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha$$

**17.** Stavová rovnice má tvar  $p = f(V) \cdot T$ . Dokažte:

(a)  $\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0$

(b) pokud platí a), pak  $\left( \frac{\partial E}{\partial p} \right)_T = 0$ .

**Řešení:**

(a) Z první věty termodynamické vyjádříme výraz  $\delta Q/T$

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] dV$$

Následující vzorec bude používán hodně často, proto je nutné odvození udělat pořádně! Jelikož se jedná o úplný diferenciál, musí být derivace prvního členu podle objemu roven

derivaci druhého členu podle teploty, tedy Využijeme druhou větu termodynamickou pro kvazistatické procesy, kterou dosadíme do první věty termodynamické

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T} dV \quad (7)$$

Víme, že  $dE$  je úplný diferenciál, který rozepíšeme v proměnných teploty a objemu

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \quad (8)$$

dostaneme

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_T dT + \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p \right] dV \quad (9)$$

Víme, že  $dS$  je též úplný diferenciál, a proto musí platit

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \right] \right\}_T = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p \right] \right] \right\}_V$$

odkud

$$\frac{1}{T} \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_T \right]_V = -\frac{1}{T^2} \left[ \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \left\{ \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_V \right]_T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right\}.$$

Druhé derivace zmizí a výraz na závěr vynásobíme  $T^2$ . Dostaneme

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (10)$$

Nyní stačí spočítat příslušné parciální derivace

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T f(V) - f(V)T = 0$$

(b) Derivaci energie podle objemu přepíšeme následujícím způsobem

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 0$$

**18.** Pro ideální plyn spočtete  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{ad}}$ ,  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ .

**Řešení:**

**19.** Ukažte, že pro plyn popsaný stavovou rovnicí  $f(p, V, T) = 0$  platí

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{ad}} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{c_p}{c_v}$$

### Řešení:

Levou stranu si rozepíšeme pomocí nové proměnné  $T$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad (11)$$

Nyní dokážeme tři důležité vzorce vyplývající z první věty termodynamické, ze které si vyjádříme teplo

$$\delta Q = dE + p dV \quad (12)$$

Nejprve si odvodíme další důležitý vzorec popisující rozdíl  $c_p$  a  $c_V$ . Vyjdeme opět z (12), kde opět rozepíšeme  $dE$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_T dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

Nyní rozepíšeme objem jako funkci tlaku a teploty

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

Jelikož chceme vyjádřit tepelnou kapacitu za konstantního tlaku, položíme  $dp = 0$ . Navíc platí

$$c_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_V \quad (13)$$

Dosadíme do vztahu pro  $\delta Q$

$$\delta Q = c_V dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT = \left[c_V + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dT$$

kde jsme využili vzorec (10). Z tohoto vzorce již vyplývá

$$c_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p = c_V + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (14)$$

Před samotným výpočtem bude ještě nutné vyjádřit adiabatickou derivaci. Začneme opět s (12). Zajímají nás adiabatické děje, a proto  $\delta Q = 0$

$$0 = dE + p dV$$

$dE$  klasicky rozepíšeme v proměnných objemu a teploty. Využijeme první odvozený vzorec pro derivaci energie podle objemu. Dostaneme

$$0 = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV + c_V dT$$

kde nyní  $dT$  rozepíšeme jako funkci objemu a entropie. Zajímají nás procesy, při kterých je entropie konstantní, a proto můžeme vzít člen  $sdS$  nulový

$$0 = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV + c_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S dV$$



Odtud zřejmě dostáváme

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{c_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (15)$$

Máme odvozeny všechny důležité identity, které nyní stačí správně zkombinovat. Vzorec (14) dosadíme do (15) za derivaci tlaku podle teploty

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{c_p - c_V}{c_V} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$$

Tento vzorec můžeme dosadit do (11), obdržíme

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \frac{c_p - c_V}{c_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$$

Součin parciálních derivací můžeme upravit

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

Po dosazení

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \frac{c_p - c_V}{c_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left[1 + \frac{c_p - c_V}{c_V}\right] \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{c_p}{c_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

a konečně dostáváme hledaný výraz. Při použití Maxwellových relací je postup jednodušší.

**20.** Ukažte platnost relace  $c_p - c_V = R$  mezi izobarickým a izochorickým specifickým teplem jednoho molu ideálního plynu. Vnitřní energie ideálního plynu nezávisí na jeho objemu.

**Řešení:**

Tuto rovnici stačí spočítat z dříve dokázaného vzorce (14). Dosadíme rovnici ideálního plynu

$$c_p - c_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T \frac{p}{T} \frac{V}{T} = \frac{pV}{T} = nR$$

Pro 1 mol plynu je toto rovno právě  $R$ , Mayerova relace je tedy dokázána.

**21.** Vypočtete entropii ideálního plynu při  $c_p = \text{konst.}$ ,  $c_V = \text{konst.}$  Ukažte, že  $\delta Q$  není úplný diferenciál.

**Řešení:**

Vyjdeme ze vzorce (9), kam dosadíme (10), máme

$$dS = \frac{c_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

Dosadíme derivaci platnou pro ideální plyn

$$dS = \frac{c_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

Je zřejmé, že se jedná o úplný diferenciál. Z první rovnice

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{c_V}{T}$$

dostaneme

$$S(V, T) = c_V \ln(T) + C(V)$$

zderivujeme nyní podle objemu

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial C(V)}{\partial V}\right)_T = \frac{nR}{V}$$

potom

$$C(V) = nR \ln(V) + \text{konst.}$$

Hledaná entropie je rovna

$$S(T, V) = c_V \ln(T) + nR \ln(V) + \text{konst.}$$

**22.** Ukažte platnost relace  $pV^\kappa = \text{konst.}$  ( $\kappa = c_p/c_V$  je adiabatickým exponentem) v kvazistatickém adiabatickém procesu ideálního plynu. Spočtete  $\kappa$  za předpokladu, že  $c_V = \frac{3}{2}R$ .

**Řešení:**

Vyjdeme ze spočítané entropie ideálního plynu, která je konstantní

$$S(T, V) = c_V \ln(T) + nR \ln(V) + \text{konst.} = \text{const.}$$

konst. schováme do const. a dále upravíme

$$\ln(T) + \ln\left(V^{\frac{nR}{c_V}}\right) = \ln\left(TV^{\frac{nR}{c_V}}\right) = \text{konst.}$$

z této rovnice

$$TV^{\frac{nR}{c_V}} = \text{konst.}$$

Dosad'me nyní za teplotu ze stavové rovnice ideálního plynu

$$\frac{pV}{nR} V^{\frac{nR}{c_V}} = \text{konst.}$$

$nR$  se může zahrnout do konst.

$$pV^{1+\frac{nR}{c_V}} = \text{konst.}$$

Využijeme Mayerovy relace

$$pV^{1+\frac{c_p-c_v}{c_v}} = pV^{\frac{c_p}{c_v}} = pV^K = \text{konst.}$$

Máme tedy dokázanou rovnici adiabaty pro ideální plyn. Je dobré zdůraznit, že to platí skutečně jen pro ideální plyn a ne např. pro van-der Waalsův plyn.

**23.** Pro plyn bylo experimentálně zjištěno, že součin tlaku a objemu je funkcí pouze teploty,  $pV = f(T)$  a že vnitřní energie závisí také pouze na teplotě. Jaký tvar má  $f(T)$ ?

**Řešení:**

Výpočet funkce provedeme dosazením stavové rovnice  $p = f(T)/V$  do

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (16)$$

po dosazení

$$\frac{f(T)}{V} = T \left(\frac{\partial \frac{f(T)}{V}}{\partial T}\right)_V = \frac{T}{V} \left(\frac{\partial f(T)}{\partial T}\right)_V$$

a integraci

$$f(T) = \text{konst.} \cdot T \quad (17)$$

**24.** U fotonového plynu je hustota energie pouze funkcí teploty a tlak je dán vztahem  $p = \frac{1}{3}u(T)$ , kde  $u(T) = E/V$ . Spočtete

- (a) Funkci  $u(T)$ ,
- (b) entropii,
- (c) rovnici izotermy a adiabaty.

**Řešení:**

(a) Výpočet funkce  $u$  provedeme dosazením stavové rovnice do

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (18)$$

jelikož víme, že  $E = Vu(T)$ , potom

$$u(T) + \frac{1}{3}u(T) = T \frac{1}{3} \frac{\partial u(T)}{\partial T} \quad (19)$$

jejíž řešením je

$$u(T) = \text{konst.} \cdot T^4 \quad (20)$$

(b) Entropie je rovna

$$dS = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

ze zadání spočítáme tepelnou kapacitu

$$c_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 4V \text{ konst. } T^3$$

potom pro  $dS$  dostaneme

$$dS = 4V \text{ konst. } T^2 dT + \frac{4}{3} \text{ konst. } T^3 dV$$

Jedná se o úplný diferenciál, takže jednoduchou integrací (resp. dvěma integracemi a jednou derivací) nám vyjde entropie rovna

$$S(T, V) = \frac{8}{3} V \text{ konst. } T^3 + \text{konst. } 2. \quad (21)$$

(c) Rovnici adiabaty určíme snadno z posledně spočítaného výrazu pro entropii, ta totiž musí být v případě kvazistatických dějů konstantní:

$$S(T, V) = \text{konst.}$$

z výrazu můžeme všechny konstanty podělením nebo odečtením zahrnout do konstanty na pravé straně, potom

$$V \cdot T^3 = \text{konst} \quad (22)$$

Rovnici izotermy zjistíme ze stavové rovnice, která říká, že pokud je teplota konstantní, musí být konstantní i tlak. Rovnice totiž nezávisí na objemu.

**25.** Tyč je zkroucena momentem síly  $M$  o úhel  $\varphi$ . (a) Dokažte, že první věta termodynamická je v tomto případě ve tvaru:

$$dE = \delta Q + M d\varphi. \quad (23)$$

(b) Odvod'te z definice tepelné kapacity (a první věty termodynamické) vyjádření  $c_M$  a  $c_\varphi$ .

(c) Najděte vztah mezi  $\left( \frac{\partial M}{\partial \varphi} \right)_{\text{adiab}}$  a  $\left( \frac{\partial M}{\partial \varphi} \right)_{\text{izoterm}}$ .

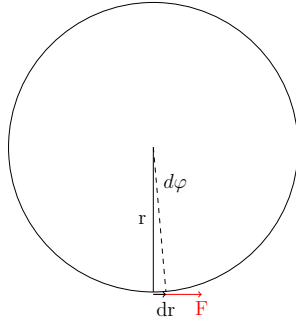
**Řešení:**

(a) Z vyjádření práce ve tvaru

$$dW = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = -\mathbf{F} \cdot (\mathbf{r} \times d\varphi), \quad (24)$$

kde  $\mathbf{F}$  je působící síla,  $d\mathbf{r}$  je element posunu bodu a  $d\varphi$  vektor otočení o úhel  $d\varphi$  v ose rotace. Ukážeme, že  $dW = -(\mathbf{F} \times \mathbf{r}) \cdot d\varphi$ , např. pomocí vyjádření přes antisymetrický tenzor  $\varepsilon_{ijk}$ . Element práce  $dW$  vyjádříme pomocí zápisu pomocí antisymetrického epsilon tenzoru

$$-\mathbf{F} \cdot (\mathbf{r} \times d\varphi) = -F_i \cdot (\varepsilon_{ijk} \cdot r_j \cdot d\varphi_k) = -\varepsilon_{kij} \cdot F_i \cdot r_j \cdot d\varphi_k = -(\mathbf{F} \times \mathbf{r}) \cdot d\varphi = \mathbf{M} \cdot d\varphi$$



Obrázek 3: Kroucení tyče.

kde jsme použili definici momentu síly  $\mathbf{M} = -\mathbf{F} \times d\varphi$ . Při vhodné volbě souřadnicové soustavy: hlavní osa kartézské soustavy souřadnic splývá s osou symetrie tyče, potom se skalární součin zjednoduší na součin dvou skalárů a my první větu termodynamickou můžeme zapsat ve tvaru

$$dE = \delta Q + M d\varphi \quad (25)$$

(b)  $c_\varphi$  vyjádříme analogicky  $c_V$ , pro  $\varphi = \text{konst.}$  máme 1 VT:

$$dE = \delta Q$$

odkud

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\varphi = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_\varphi = c_\varphi \quad (26)$$

$c_M$  je trochu složitější, z 1VT vyjádříme  $\delta Q$  a  $dE$  rozepíšeme jako funkci teploty a úhlu:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\varphi dT + \left(\frac{\partial E}{\partial \varphi}\right)_T d\varphi - M d\varphi = c_\varphi dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \varphi}\right)_T - M\right] d\varphi$$

Dalším úkolem je spočítat parciální derivaci podle úhlu za konstantní teploty. To se provede analogicky s předchozím případem, kdy jsme měli proměnné tlaku a objemu. Víme, že  $\delta Q/T$  je úplným diferenciálem, a tak po podělení obou stran rovnice teplotou využijeme podmínku nutnou pro úplný diferenciál, potom

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \varphi}\right)_T - M = -T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_\varphi \quad (27)$$

dosadíme do upravené 1VT

$$\delta Q = c_\varphi dT - T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_\varphi d\varphi$$

zajímá nás tepelná kapacita, která je dána podílem  $\delta Q$  a diferenciálu teploty za konstantní  $M$ , proto přepíšeme vše v proměnných teploty a momentu síly; členy s momentem síly vypadnou, neboť je  $M$  konstantní

$$\left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_M dT = \left[ c_\varphi - T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_\varphi \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_M \right] dT$$

parciální derivace na levé straně rovnice je definice  $c_M$ , jelikož rovnice platí pro libovolné  $dT$ , můžeme psát

$$c_M = c_\varphi - T \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_\varphi \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_M \quad (28)$$

(c) Nejprve musíme vyjádřit nějakou parciální derivaci pro adiabatické děje, tu získáme z 1VT, adiabatické (kvazistatické) děje jsou za konstantní  $Q$ , tj.

$$0 = c_\varphi dT - T \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_\varphi d\varphi = -T \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_\varphi \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_{\text{ad.}} dT$$

potom

$$\left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_{\text{ad.}} = \frac{c_\varphi}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial M} \right)_\varphi$$

dosadíme 28) za  $\left( \frac{\partial T}{\partial M} \right)_\varphi$  a vyjádříme  $\left( \frac{\partial T}{\partial \varphi} \right)_a$ .

$$\left( \frac{\partial T}{\partial \varphi} \right)_{\text{ad.}} = \left( 1 - \frac{c_M}{c_\varphi} \right) \left( \frac{\partial T}{\partial \varphi} \right)_M$$

nyň využijeme vzorce (odvozeného na začátku)

$$\left( \frac{\partial M}{\partial \varphi} \right)_{\text{ad.}} = \left( \frac{\partial M}{\partial \varphi} \right)_T + \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_\varphi \left( \frac{\partial T}{\partial \varphi} \right)_{\text{ad.}}$$

a dosadíme za poslední parciální derivaci

$$\left( \frac{\partial M}{\partial \varphi} \right)_T + \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_\varphi \left( 1 - \frac{c_M}{c_\varphi} \right) \left( \frac{\partial T}{\partial \varphi} \right)_M = \left( \frac{\partial M}{\partial \varphi} \right)_T + \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_\varphi \left( 1 - \frac{c_M}{c_\varphi} \right) = \frac{c_M}{c_\varphi} \left( \frac{\partial M}{\partial \varphi} \right)_T$$

Hledaný vzorec tedy je

$$\left( \frac{\partial M}{\partial \varphi} \right)_{\text{ad.}} = \frac{c_M}{c_\varphi} \left( \frac{\partial M}{\partial \varphi} \right)_T \quad (29)$$

**26.** (a) 1 kg vody s teplotou  $0^\circ\text{C}$  je přiveden do tepelného kontaktu s velkým rezervoárem s teplotou  $100^\circ\text{C}$ . Spočítejte změnu entropie vody, rezervoáru a celé soustavy po ustavení rovnováhy.

(b) Spočítejte změnu entropie celé soustavy, pakliže voda byla nejprve v kontaktu s rezervoárem s teplotou  $50^\circ$  a poté s rezervoárem s teplotou  $100^\circ\text{C}$ .

(c) Jak zajistit, aby se při ohřevu vody entropie soustavy nezměnila?

**Řešení:**

(a) Při výpočtu předpokládáme, že těleso je oproti vodě tak velké, že se jeho teplota změní zanedbatelně. Změna entropie je potom rovna

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{R}} &= \frac{\Delta Q}{T} = \frac{mc_V(T_1 - T_2)}{T_2} = mc_V \left( \frac{T_1}{T_2} - 1 \right) = -1125.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta S_{\text{T}} &= \int_{T_1}^{T_2} dT \frac{mc_V(T_2 - T_1)}{T} = mc_V(T_2 - T_1) \ln(T) \Big|_{T_1}^{T_2} \\ &= mc_V(T_2 - T_1) \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = 131022 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

celková změna entropie soustavy tedy je

$$\Delta S = \Delta S_{\text{R}} + \Delta S_{\text{T}} = 1298896.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(b) Dosadíme opět do předchozích vzorců, avšak s rozdílnými teplotami. Při prvním ohřevu dojde k následující změně entropie:

$$\Delta S_{R1} = -649.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}, \Delta S_{R2} = -562.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

a těleso

$$\Delta S_{T1} = 35300 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}, \Delta S_{T2} = 30211 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(c) Uvažme, že máme  $N+1$  rezervoárů. Nultý rezervoár je v tepelné rovnováze s tělesem. Těleso budeme postupně přikládat k jednotlivým rezervoárům postupně podle zvyšující se teploty, dokud se neohřeje na teplotu  $T_2$ . Teplota rezervoárů se zvyšuje vždy o stejnou teplotu, takže teplota  $i$ -tého rezervoáru je rovna

$$T(i) = \frac{T_2 - T_1}{N}i - T_1 \quad (30)$$

řekněme, že má nyní těleso teplotu  $T(i)$  a budeme ho ohřívat na teplotu  $T(i+1)$ . Změnu entropie rezervoáru spočítáme analogicky k předchozímu příkladu

$$\Delta S_{\text{R}} = mc_V \frac{T(i) - T(i+1)}{T(i+1)} \quad (31)$$

a těleso

$$\Delta S_{\text{T}} = mc_V \ln \frac{T(i+1)}{T(i)} \quad (32)$$

po dosazení konkrétních  $T(i)$  obdržíme, označme výraz  $a = \frac{T_2 - T_1}{N}$

$$\Delta S_{\text{R}} = mc_V \frac{-a}{a(i+1) - T_2} \quad (33)$$

a těleso

$$\Delta S_{\text{T}} = mc_V a \ln \frac{a(i+1) - T_2}{a - T_2} \quad (34)$$

celkovou změnu entropie získáme součtem změn entropií přes všechny cykly

$$\Delta S_R = mc_V \sum_{i=1}^N \frac{-a}{a(i+1) - T_2} \quad (35)$$

a těleso

$$\Delta S_T = mc_V a \sum_{i=1}^N \ln \frac{a(i+1) - T_2}{a - T_2} \quad (36)$$

Součet logaritmů je jednoduchý, prostřední členy se odečtou a zbydou pouze krajní členy, tj.

$$\Delta S_T = mc_V a \ln \frac{a(N+1) - T_2}{a - T_2} \quad (37)$$

konečný součet harmonické řady nelze spočítat analyticky, víme, že sumu lze přibližně nahradit integrálem a potom

$$\begin{aligned} \Delta S_R &= mc_V \sum_{i=1}^N \frac{-a}{a(i+1) - T_2} \approx - \int_1^N \dim c_V a \frac{1}{a(i+1) - T_2} \\ &= -mc_V a \ln \frac{a(N+1) - T_2}{a - T_2} \end{aligned}$$

pro dostatečně vysoká  $N$  to platí přesně. Je zřejmé, že to je přesně opačná hodnota ke změně entropie tělesa, součet se tedy blíží nule se zvyšujícím se  $N$ , protože se zpřesňuje aproximace sumace integrací provedená v posledním kroku.

**27.** Ukažte, že pro malé odchylky  $\delta\rho$ ,  $\delta p$  od rovnovážných hodnot hustoty  $\rho_0$  a tlaku  $p_0$  je možné šíření zvukových vln popsat vlnovou rovnicí

$$\frac{\partial^2 \delta p}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 \delta p}{\partial x^2}, \quad (38)$$

kde rychlost zvuku je dána vztahem  $c = \sqrt{(\partial p / \partial \rho)_{\text{ad}}}$  předpokládáme-li, že děje jsou natolik rychlé, že nedochází k výměně tepla mezi jednotlivými elementy vzduchu. Ukažte, že rychlost zvuku může být spočtena také jako  $c = \sqrt{\kappa_{\text{ad}} / \rho_0}$ , kde adiabatická kompresibilita  $\kappa_{\text{ad}} := -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\text{ad}}$ . Spočtete rychlost zvuku ve vzduchu za předpokladu, že vzduch je tvořen pouze molekulami  $\text{N}_2$  a že  $\kappa = c_p / c_V = 7/5$ .

**Řešení:**

Vyjdeme z Eulerovy rovnice pro pohyb tekutin

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{\nabla p}{\rho}$$

případ zjednodušíme na 1 D, předpokládáme, že se vlny pohybují po přímce a osu  $x$  nasměrujeme ve směru vektoru grupové rychlosti těchto vln, Eulerova rovnice potom bude

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} + \rho v \frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{\partial p}{\partial x} \quad (39)$$



a rovnice kontinuity

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial x} = 0 \quad (40)$$

Následně budeme předpokládat, že hustota se mění o malou hodnotu oproti její střední hodnotě, což zapíšeme jako

$$\rho = \rho_0 + \delta\rho = \rho_0 + \left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_{\text{ad.}} \delta p \quad (41)$$

na pravé straně rovnice předpokládáme, že je zvukové vlnění adiabatický děj. Podobně rozepíšeme rychlost  $v$ , u které můžeme vhodně zvolit souřadnou soustavu tak, aby  $v_0 = 0$ , potom

$$v = \delta v \quad (42)$$

příslušné rozvoje dosadíme do jednotlivých rovnic, potom:

$$\begin{aligned} \rho_0 \frac{\partial \delta v}{\partial t} + \delta \rho \frac{\partial \delta v}{\partial t} + \rho_0 \delta v \frac{\partial \delta v}{\partial x} + \delta \rho \delta v \frac{\partial \delta v}{\partial x} = \\ \rho_0 \frac{\partial \delta v}{\partial t} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_{\text{ad.}} \delta p \frac{\partial \delta v}{\partial t} + \rho_0 \delta v \frac{\partial \delta v}{\partial x} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_{\text{ad.}} \delta v \frac{\partial \delta v}{\partial x} = -\frac{\partial(p_0 + \delta p)}{\partial x} = \frac{\partial \delta p}{\partial x}, \end{aligned}$$

v rovnici zanedbáme na levé straně druhý, třetí a čtvrtý člen, protože jsou výrazně menší než člen první, na pravé straně zůstane pouze derivace fluktuace tlaku

$$\rho_0 \frac{\partial \delta v}{\partial t} = -\frac{\partial \delta p}{\partial x} \quad (43)$$

to samé dosadíme do rovnice kontinuity

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_{\text{ad.}} \frac{\partial \delta p}{\partial t} + \rho_0 \frac{\partial \delta v}{\partial x} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_{\text{ad.}} \frac{\partial(\delta p \delta v)}{\partial x} = 0$$

třetí člen opět zanedbáme, protože násobek fluktuace je výrazně nižší než první dva členy, pak

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_{\text{ad.}} \frac{\partial \delta p}{\partial t} = -\rho_0 \frac{\partial \delta v}{\partial x} \quad (44)$$

rovnici (51) zderivujeme podle času, rovnici (52) zase podle souřadnice  $x$ , pravé strany se rovnají díky záměnnosti derivací potom dostaneme

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_{\text{ad.}} \rho_0 \frac{\partial^2 \delta v}{\partial t^2} = \rho_0 \frac{\partial^2 \delta v}{\partial x^2} \quad (45)$$

a nakonec po jednoduché úpravě dostaneme hledanou rovnici

$$\frac{\partial^2 \delta p}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 \delta p}{\partial x^2} \quad (46)$$

Pro přepsání rychlosti zvuku pomocí adiabatické kompresibility parciální derivaci upravíme

$$c = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{\text{ad.}}} = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{ad.}} \left(\frac{\partial V}{\partial \rho}\right)_{\text{ad.}}} = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{ad.}} \left(-\frac{m}{\rho^2}\right)}$$

zlomek přepíšeme jako

$$\frac{m}{\rho^2} = \frac{V}{\rho}$$

protože  $m = \rho V$ . Nakonec

$$c = \sqrt{-\frac{V}{\rho} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\text{ad.}}} = \sqrt{\frac{\kappa_{\text{ad}}}{\rho}}. \quad (47)$$

Pro výpočet rychlosti zvuku využijeme znalosti rovnice adiabaty ideálního plynu

$$pV^\kappa = p \frac{\mu^\kappa}{\mu^\kappa} V^\kappa = \frac{p\mu^\kappa}{\rho^\kappa} = \text{konst.} = K$$

odtud snadno určíme derivaci

$$\left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{\text{ad}} = \kappa K \frac{\rho^{\kappa-1}}{\mu^\kappa} = \kappa K \frac{\rho^\kappa}{\mu^\kappa} \rho^{-1} = \kappa \frac{p}{\rho} = \kappa \frac{k_B T}{\mu}$$

kam jsme dosadili stavovou rovnici ideálního plynu  $p = \rho k_B T / \mu$ . Rychlost zvuku je potom

$$c = \sqrt{\kappa \frac{k_B T}{\mu}} = 493.67 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (48)$$

**28.** Ideální plyn se adiabaticky rozšiřuje z objemu  $V_1$  do vakua. Spočtete růst entropie, pokud plyn v konečném stavu má objem  $V_2$  a dokažte, že proces rozšiřování je nevratný.

**Řešení:**

Nejprve vypíšu vzorce, které při výpočtu použijeme. Jejich odvození byste měli najít v sešitě. První vzorec vyplývá z první věty termodynamické

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

dalším důležitým vzorcem je vyjádření entropie (resp. úplného diferenciálu) z první věty termodynamické

$$dS = \frac{c_V}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

Energie je stavová veličina. Proto je její změna dána jen počátečními a koncovými podmínkami bez ohledu na mezistavy, kterými plyn prošel. Proto změnu energie můžeme zapsat ve tvaru

$$\Delta E = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \Delta V = c_V \Delta T + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \Delta V$$

Jelikož se jedná o izolovanou soustavu, musí být celková energie konstantní, tedy  $\Delta E = 0$ . Odtud snadno zjistíme, že

$$\Delta T = \frac{1}{c_V} \left[ p - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] \Delta V$$

Entropie je rovněž stavová veličina, proto můžeme ze stejných důvodů napsat

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V = \frac{c_V}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta V$$

kam dosadíme za  $\Delta T$  a dostaneme

$$\Delta S = \frac{p}{T} \Delta V$$

**29.** Van der Waalsova stavová rovnice pro 1 mol plynu má tvar

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (49)$$

kde  $a, b$  jsou konstanty. Pro dané  $T$  může mít křivka dva extrémy dané rovnicí

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$$

V kritickém bodě určeném parametry  $T_c, p_c$  a  $V_c$  navíc platí

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

Spočítejte hodnoty  $T_c, p_c$  a  $V_c$ . Zapište stavovou rovnici pomocí proměnných  $T' = T/T_c$ ,  $p' = p/p_c$  a  $V' = V/V_c$ .

**Řešení:**

Nejprve spočítáme první a druhou derivaci tlaku podle objemu za konstantní teploty:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \quad (50)$$

a

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0 \quad (51)$$

Z obou rovnic vyjádříme výraz  $\frac{RT}{(V-b)^2}$ , tedy

$$\frac{3a}{V^4} = \frac{2a}{V^3(V-b)}$$

odtud vychází kritický objem  $V_c = 3b$ . Dosazením do (40) získáme hodnotu kritické teploty, která je rovna

$$T_C = \frac{8a}{27Rb}$$

a kritický objem a kritickou teplotu dosadíme do stavové rovnice, odkud nám pro kritický tlak vyjde

$$p_C = \frac{a}{27b^2}$$

Do stavové rovnice stačí dosadit  $T = T' \cdot T_c$ , apod.

$$p' = \frac{8T'}{V' - 1} - \frac{3}{V'^2} \quad (52)$$

**30.** Určete:

- (a) vnitřní energii a entropii van der Waalsova plynu,
- (b) práci van der Waalsova plynu při vratné izotermické expanzi,
- (c) změnu teploty van der Waalsova plynu při adiabatické expanzi do vakua.

**Řešení:**

(a) Vnitřní energii spočítáme dosazením do vzorce

$$dE = c_V dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV = c_V dT + \frac{a}{V^2} dV$$

odtud snadno zjistíme, že

$$E = c_V T - \frac{a}{V} + \text{konst.}$$

Entropii určíme ze vzorce

$$dS = \frac{c_V}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = \frac{c_V}{T} dT + \frac{R}{V - b} dV$$

Potom

$$S = c_V \ln(T) + R \ln(V - b) + \text{konst.}$$

(b) Práci určíme dosazením stavové rovnice do

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} dV p(T, V) = \int_{V_1}^{V_2} dV \left( \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \right) = \\ &RT \ln(V - b) + \frac{a}{V} \Big|_{V_1}^{V_2} = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \end{aligned}$$

(c) Vyjdeme pro rovnici entropie, změna entropie samotného plynu závisí jen na počátečním a konečném stavu, proto můžeme napsat:

$$\Delta S = \frac{c_V}{T} \Delta T + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta V \quad (53)$$

jelikož počítáme adiabatický děj, je  $\Delta S = 0$  a po dosazení ze stavové rovnice:

$$0 = \frac{c_V}{T} \Delta T + \frac{R}{V - b} \Delta V \quad (54)$$

odtud

$$\Delta T = -\frac{T}{c_V} \frac{R}{V - b} \Delta V \quad (55)$$

31. Jouleův-Thomsonův koeficient je definován pomocí parametru

$$\lambda = - \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

(a) Ukažte, že

$$dH = T dS + V dp$$

a

$$\lambda = \frac{V}{C_p} (1 - T\alpha_p)$$

$\alpha_p := \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  je koeficientem izobarické roztažnosti.

(b) Ukažte, že

$$\lambda = \frac{T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}{C_p \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}$$

(c) Ověřte, že  $\lambda = 0$  pro klasický ideální plyn.

(d) Ukažte, že pro van der Waalsův plyn platí

$$\lambda = \frac{bp + \frac{3ab}{V^2} - \frac{2a}{V}}{\left( p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} \right) \cdot C_p}$$

(e) Vyjádřete rovnici inverzní křivky, která v  $p-V$  diagramu představuje rozhraní mezi oblastí  $\lambda > 0$  a  $\lambda < 0$  pro případ van der Waalsova plynu.

**Řešení:**

(a) Jelikož je  $H = H(S, p)$ , je logické, že Legendrovou transformací dostaneme  $dH = T dS + V dp$ . Z tohoto vzorce také víme, že

$$\left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T, \quad \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V \quad (56)$$

Začneme upravovat výraz pro  $\lambda$ , do kterého dosadíme zadané  $\alpha_p$  a

$$c_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

začneme upravovat postupně pravou stranu výrazu, použijeme identity pro parciální derivace, které známe

$$\begin{aligned} \frac{V}{C_p} (1 - T\alpha_p) &= \frac{V}{T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p} \left[ 1 - \frac{T}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] = \frac{V}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_p - \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \\ &= \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_p - \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \\ &= - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_H \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_p - \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p = \\ &= - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_H \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_p - \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = - \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \lambda \end{aligned}$$

(b) Postup je stejný, jako v předchozím případě: rozepíšeme si pravou stranu a postupně upravujeme parciální derivace:

$$\begin{aligned}
\frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}{C_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} &= \frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = \\
\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + \frac{V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T &= \\
-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \frac{V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p &= \\
-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p &= \\
-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p &= \\
-\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p &= -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_H = \lambda
\end{aligned}$$

(c) pro ideální plyn známe stavovou rovnici  $pV = nRT$ . Využijeme proto výraz pro  $\lambda$  z předchozího podúkol. Pokud má být  $\lambda$  nulové, bude buď čitatel nulový, nebo jmenovatel jdoucí k nekonečnu. Podívejme se nejprve na čitatel:

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = T \frac{nR}{V} - V \frac{nRT}{V^2} = \frac{nRT}{V} - \frac{nRT}{V} = 0 = \lambda$$

(d) Nejprve do požadovaného tvaru upravíme jmenovatel:

$$\begin{aligned}
C_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T &= C_p \cdot \left[ \frac{RT}{(V-b)^2 - \frac{2a}{V^3}} \right] = \\
-C_p \frac{1}{V-b} \left[ \frac{RT}{V-b} - \frac{2a(V-b)}{V^3} \right] &= -C_p \frac{1}{V-b} \left[ \frac{RT}{V-b} - \frac{2a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} \right] = \\
&= -C_p \frac{1}{V-b} \left( p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} \right)
\end{aligned}$$

Analogicky upravíme čitatel

$$\begin{aligned}
\frac{RT}{V-b} - \frac{V}{V-b} \left( p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} \right) &= \frac{1}{V-b} \left[ RT - V \left( p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} \right) \right] = \\
\frac{1}{V-b} \left[ \left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V-b) - pV + \frac{a}{V^2} - \frac{2ab}{V^3} \right] &= \frac{1}{V-b} \left( -bp - \frac{3ab}{V^2} + \frac{2a}{V} \right) = \\
&= -\frac{1}{V-b} \left( bp + \frac{3ab}{V^2} - \frac{2a}{V} \right)
\end{aligned}$$

Ve zlomku se podělí faktory  $-1/(V-b)$ , a získáme tak hledaný vzorec.

(e) Z podmínky, že čitatel musí být roven nule spočítáme rovnici

$$p = a \left( \frac{2}{bV} - \frac{3}{V^2} \right) \quad (57)$$

**32.** Ukažte, že termický koeficient roztažnosti

$$\alpha := \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

splňuje relaci

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -V\alpha$$

**Řešení:**

První rovnost je Maxwellova relace vyplývající z Gibbsova potenciálu. Rozšíříme-li prostřední výraz o objem, vypadne výraz pro  $\alpha$  a dostaneme hledanou pravou stranu.

**33.** Ukažte, že specifické teplo při konstantním tlaku,  $c_p$ , a při konstantním objemu,  $c_v$ , splňují vztah

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

**Řešení:**

Levá a prostřední strana jsou odvozeny již dříve, viz (14). Jednotlivé parciální derivace je možné přepsat pomocí Maxwellových relací na pravou stranu.

**34.** Volná energie systému  $F(V, T) = -\frac{1}{3} \cdot \text{const} \cdot VT^4$ . Určete jeho tlak, vnitřní energii, entropii, entalpii a Gibbsův potenciál.

**Řešení:**

- tlak: z rovnice pro volnou energii

$$dF = -S dT - p dV$$

snadno zjistíme, že

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{3} \cdot \text{const} \cdot T^4$$

- entropie: analogicky k předchozímu bodu:

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{4}{3} \cdot \text{const} \cdot VT^3$$

- vnitřní energii spočítáme z volné energie snadno:

$$E = F + TS = \text{const} \cdot VT^4 = \left( \frac{4}{3} \right)^{\frac{4}{3}} \frac{V}{C^{\frac{1}{3}}} S^{\frac{4}{3}}$$

- pro entalpii platí:

$$H = E + PV = \frac{4}{3} \text{ konst. } VT^4$$

pokud chceme vyjádřit pomocí tlaku a entropie, tak z entropie vyjádříme  $V$  konst.  $T^3$  a z tlaku  $T$ , potom

$$H = \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{1}{4}} Sp^{\frac{1}{4}}$$

- Gibbsův potenciál můžeme vyjádřit jako

$$G = F + PV = F + \frac{1}{3} \text{ konst. } VT^3 = 0$$

**35.** Spočítejte účinnost Carnota cyklu (1. izotermická expanze,  $T_2 = \text{konst}$ , 2. adiabatická expanze,  $S = \text{konst}$ , 3. izotermická komprese,  $T_1 = \text{konst}$ , 4. adiabatická komprese,  $S = \text{konst}$ ) pro ideální plyn pomocí jeho stavové rovnice.

**Řešení:**

Nejprve zapíšeme práci a teplo vykonané při jednotlivých procesech:

(a) Izotermická expanze  $(p_1, V_1) \rightarrow (p_2, V_2)$  :

$$W_1 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(b) adiabatická expanze  $(p_2, V_2) \rightarrow (p_3, V_3)$  :

$$W_2 = p_3 V_3^\kappa \frac{(V_3^{1-\kappa} - V_2^{1-\kappa})}{1-\kappa} = \frac{p_3 V_3}{1-\kappa} \left[ 1 - \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\kappa-1} \right] = \frac{nRT_2}{1-\kappa} \left[ 1 - \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\kappa-1} \right]$$

$$Q_2 = 0$$

(c) Izotermická komprese  $(p_3, V_3) \rightarrow (p_4, V_4)$  :

$$W_3 = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$Q_3 = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

(d) adiabatická komprese  $(p_4, V_4) \rightarrow (p_1, V_1)$  :

$$W_4 = p_1 V_1^\kappa \frac{(V_1^{1-\kappa} - V_4^{1-\kappa})}{1-\kappa} = \frac{p_1 V_1}{1-\kappa} \left[ 1 - \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\kappa-1} \right] = \frac{nRT_1}{1-\kappa} \left[ 1 - \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\kappa-1} \right] \quad (58)$$



$$Q_4 = 0 \quad (59)$$

nejvýhodnější bude co nejvíce veličin vyjádřit přes teplotu, pro adiabatický děj platí  $TV^{\kappa-1}$ , tj. pro adiabatickou expanzi

$$\begin{aligned} T_1 V_2^{K-1} &= T_2 V_3^{K-1} \\ T_2 V_4^{K-1} &= T_1 V_1^{K-1} \end{aligned}$$

potom dostaneme

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\kappa-1} \quad (60)$$

potom jednotlivé práce při adiabatických dějech můžeme přepsat jako

$$W_2 = \frac{nRT_2}{1-\kappa} \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) \quad (61)$$

a

$$W_4 = \frac{nRT_1}{1-\kappa} \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \quad (62)$$

práce při izotermické kompresi

$$W_3 = nRT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} = Q_3 \quad (63)$$

účinnost stroje potom je rovna

$$\begin{aligned} \eta = \frac{W}{Q_+} &= \frac{nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{nRT_2}{1-\kappa} \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) + nRT_2 \ln \frac{V_1}{V_2} + \frac{nRT_1}{1-\kappa} \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)}{nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} \\ &= 1 - \frac{T_2}{T_1} + \frac{nR}{1-\kappa} \left[ T_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) + T_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \right] \\ &= 1 - \frac{T_2}{T_1} + \frac{nR}{1-\kappa} (T_2 - T_1 + T_1 - T_2) = 1 - \frac{T_2}{T_1} \end{aligned}$$

**36.** Vypočtete účinnost následujícího cyklu ideálního plynu. Může tento proces být vedený vratně?

1. izotermická expanze  $T_2 = \text{konst}$
2. izochorické ochlazení  $V_2 = \text{konst}$
3. izotermická komprese  $T_1 = \text{konst}$
4. izochorické ohřívání  $V_1 = \text{konst}$ .

**Řešení:**

Práce a teplo vykonané v jednotlivých procesech:

(a) izotermická expanze  $(p_1, V_1) \rightarrow (p_2, V_2)$

$$W_1 = \int_{V_1}^{V_2} dV \frac{nRT_2}{V} = nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1 \quad (64)$$

(b) izochorické ochlazení  $(p_2, V_2) \rightarrow (p_3, V_2)$

$$Q_2 = -c_V n (T_2 - T_1), W_2 = 0 \quad (65)$$

(c) izotermická komprese  $(p_3, V_2) \rightarrow (p_4, V_1)$

$$W_3 = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_3 \quad (66)$$

(d) izochorické ohřátí  $(p_4, V_1) \rightarrow (p_1, V_1)$

$$Q_4 = c_V n (T_2 - T_1), W_4 = 0 \quad (67)$$

Celková práce je potom rovna

$$W = nR \ln \frac{V_2}{V_1} (T_2 - T_1) \quad (68)$$

a dodané teplo  $Q = Q_1 + Q_4$ , potom je účinnost rovna

$$\eta = \frac{nR \ln \frac{V_2}{V_1} (T_2 - T_1)}{nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + c_V n (T_2 - T_1)} = \frac{T_2 - T_1}{T_2 + \frac{c_V}{nR \ln \frac{V_2}{V_1}} (T_2 - T_1)} < \eta_{\text{Carnot}} \quad (69)$$

**37.** Určete účinnový koeficient (idealizovaného) Ottova motoru, který pracuje s ideálním plynem o specifickém teple  $c_V = \frac{5}{2}R/\text{mol}$  při kompresním poměru 10:1.

1. adiabatická komprese,
2. izochorické ohřívání (=spálení paliva),
3. adiabatická expanze (vykonání práce),
4. ochlazení (=výfuk horkého plynu, nový, studený plyn je nasátý).

**Řešení:**

Práce a teplo vykonané v jednotlivých procesech:

(a) Adiabatická komprese  $(p_1, V_1) \rightarrow (p_2, V_2)$

$$W_1 = \frac{nRT_1}{1 - \kappa} (V_2^{1-\kappa} - V_1^{1-\kappa}) = \frac{nRT_1}{1 - \kappa} (\varepsilon^{1-\kappa} - 1) \quad (70)$$

kde upravíme výraz s  $\kappa$

$$W_1 = \frac{nRT_1}{1 - \frac{c_p}{c_V}} (\varepsilon^{1-\kappa} - 1) = -\frac{nc_V RT_1}{c_p - c_V} (\varepsilon^{1-\kappa} - 1) = -nc_V T_1 (\varepsilon^{1-\kappa} - 1) \quad (71)$$

Využili jsme zde znalosti Mayerovy relace pro ideální plyn.

$$Q_1 = 0 \quad (72)$$

(b) Izochorické ohřátí  $(p_2, V_2) \rightarrow (p_3, V_2)$

$$W_2 = 0, Q_2 = nc_V (T_3 - T_2) \quad (73)$$

(c) Adiabatická expanze  $(p_3, V_2) \rightarrow (p_4, V_1)$

$$W_3 = \frac{nRT_1}{1 - \frac{c_p}{c_v}} (\varepsilon^{1-\kappa} - 1) = -nc_V T_4 (1 - \varepsilon^{1-\kappa}) \quad (74)$$

(d) Izochorické ochlazení  $(p_4, V_1) \rightarrow (p_1, V_1)$

$$W_4 = 0, Q_4 = nc_V (T_1 - T_4) \quad (75)$$

Účinnost potom můžeme napsat ve tvaru

$$\eta = \frac{-nc_V T_1 (\varepsilon^{1-\kappa} - 1) - nc_V T_4 (1 - \varepsilon^{1-\kappa})}{nc_V (T_3 - T_2)} = \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} (\varepsilon^{1-\kappa} - 1) \quad (76)$$

Využijeme nyní rovnici adiabaty ve tvaru  $TV^{\kappa-1} = \text{konst.}$ , což zapíšeme pro oba adiabatické děje

$$T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1}, T_3 V_2^{\kappa-1} = T_4 V_1^{\kappa-1} \quad (77)$$

odkud dostaneme

$$T_1 = T_2 \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\kappa-1} = T_2 \varepsilon^{\kappa-1} \quad (78)$$

a

$$T_4 = T_3 \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\kappa-1} = T_3 \varepsilon^{\kappa-1} \quad (79)$$

dosadíme do rovnice pro účinnost, dostaneme

$$\eta = \frac{T_3 \varepsilon^{\kappa-1} - T_2 \varepsilon^{\kappa-1}}{T_3 - T_2} (\varepsilon^{1-\kappa} - 1) = 1 - \varepsilon^{\kappa-1} \quad (80)$$

Pro zadané  $\varepsilon = \frac{1}{10}$  a  $\kappa = \frac{R+c_V}{c_V} = \frac{7}{5}$  vyjde  $\eta = 0.6$ .

**38.** Dieselův cykl se skládá z těchto částí:

1. adiabatické komprese atmosférického vzduchu,
2. spálení vstříknuté směsi a izobarické expanze,
3. adiabatické expanze
4. a izochorického ochlazení.

Určete účinnost cyklu v závislosti na kompresním poměru pro ideální plyn.

**Řešení:**

Práce a teplo vykonané v jednotlivých procesech:

(a) Adiabatická komprese

$$W_1 = -nc_V T_1 \left[ \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\kappa} - 1 \right] = -nc_V (T_2 - T_1), Q_1 = 0 \quad (81)$$

kde jsme využili rovnice adiabaty

$$T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1}$$

(b) Izobarická expanze

$$W_2 = p_2 (V_3 - V_2) = p_2 V_2 \left( \frac{V_3}{V_2} - 1 \right) \quad (82)$$

za použití rovnice pro izobaru  $\frac{V_2}{T_2} = \frac{V_3}{T_3}$  a stavové rovnice pro ideální plyn můžeme práci přepsat pomocí teploty na

$$nRT_2 \left( \frac{T_3}{T_2} - 1 \right) = nR (T_3 - T_2) \quad (83)$$

a teplo

$$Q_2 = nc_p (T_3 - T_2) \quad (84)$$

(c) Adiabatická expanze

$$Q_3 = 0, W_3 = -nc_V T_3 \left[ \left( \frac{V_1}{V_3} \right)^{1-\kappa} - 1 \right] = -nc_V (T_4 - T_3) \quad (85)$$

(d) Izochorické ochlazení

$$W_4 = 0, Q_4 = nc_V (T_1 - T_4) \quad (86)$$

Účinnost pak spočítáme klasicky

$$\eta = \frac{-nc_V (T_2 - T_1) - nc_V (T_4 - T_3) + nR (T_3 - T_2)}{nc_p (T_3 - T_2)} \quad (87)$$

při použití Mayerova vzorce dosadíme za  $R$

$$\eta = \frac{c_V (T_1 - T_2 + T_3 - T_4 - T + T_2) + c_p (T_3 - T_2)}{c_p (T_3 - T_2)} = 1 - \frac{c_V (T_4 - T_1)}{c_p (T_3 - T_2)} \quad (88)$$

Účinnost lze ještě přepsat pomocí kompresních poměrů. Připomeňme si z rovnic adiabaty a rovnice izobary

$$T_1 = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\kappa-1} T_2, T_3 = \frac{V_3}{V_2} T_2, T_4 = \left( \frac{V_3}{V_1} \right)^{\kappa-1} T_3 = \left( \frac{V_3}{V_1} \right)^{\kappa-1} \frac{V_3}{V_2} T_2 \quad (89)$$

Dosadíme za teploty v rovnici pro účinnost

$$\eta = 1 - \frac{\left( \frac{V_3}{V_1} \right)^{\kappa-1} \frac{V_3}{V_2} T_2 - \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\kappa-1} T_2}{\kappa \left( \frac{V_3}{V_2} T_2 - T_2 \right)} = 1 - \frac{\frac{1}{V_2} (V_3^\kappa - V_2^\kappa) \frac{1}{V_1^{\kappa-1}}}{\frac{1}{V_2} \kappa (V_3 - V_2)} \quad (90)$$

Výrazy  $\frac{1}{V_2}$  se pokrátí. Z čitatele ještě vytkneme  $V_2^K$  a ze jmenovatele v závorce  $V_2$ , potom

$$\eta = 1 - \frac{\left( \frac{V_3}{V_2} \right)^\kappa - 1}{\left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} \kappa \left( \frac{V_3}{V_2} - 1 \right)} \quad (91)$$

Označme nyní  $\rho = \frac{V_3}{V_2}$  a  $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}$ , potom

$$\eta = 1 - \frac{1}{\kappa} \frac{1}{\varepsilon^{\kappa-1}} \frac{\rho^{\kappa} - 1}{\rho - 1} \quad (92)$$

**39.** Jaká je celková změna entropie, když smícháme 2 kg vody o teplotě 363 K adiabaticky a při konstantním tlaku s 3 kg vody o teplotě 283 K? ( $c_p = 4184 \text{ J/Kkg}$ )

**Řešení:**

Nejprve bude nutné spočítat výslednou teplotu, tu označme  $T$ . První těleso musí odevdat teplo  $Q$ , které to druhé těleso přijme, tedy

$$m_1 c_p (T_1 - T) = m_2 c_p (T - T_2)$$

odtud

$$T = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$$

Změna entropie jednoho tělesa je rovna

$$\Delta S_1 = \int dQ \frac{1}{T} = m_1 c_p \int_{T_1}^T dT \frac{1}{T} = m_1 c_p \ln \frac{m_1 + m_2 \frac{T_2}{T_1}}{m_1 + m_2}$$

analogicky spočítáme změnu entropie druhého tělesa

$$\Delta S_2 = m_2 c_p \ln \frac{m_1 + m_2}{m_1 \frac{T_1}{T_2} + m_2} = m_2 c_p \ln \frac{m_1 + m_2}{m_1 + m_2 \frac{T_2}{T_1}} + m_2 c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Součet je pak roven

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = (m_1 - m_2) c_p \ln \frac{m_1 + m_2 \frac{T_2}{T_1}}{m_1 + m_2} + m_2 c_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (93)$$

**40.** Chladnička může za hodinu přeměnit 10 litrů vody o  $0^\circ\text{C}$  v led o téže teplotě. K tomu se musí odevdat skupenské teplo  $Q = 800\text{kcal}(= 800 \times 1,163\text{Wh})$  do vzduchu ( $27,3^\circ\text{C}$ ). Jaký nejmenší příkon musí chladnička mít?

**Řešení:**

Předpokládejme, že se jedná o Carnotův cyklus, jehož účinnost je rovna

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (94)$$

kde  $T_1$  je teplota v chladničce a  $T_2$  je teplota okolí. Označme  $Q_1$  teplo, které je nutné odebrat z chladničky,  $W$  práci, kterou při tom pracovní stroj vykoná a  $Q_2$  teplo, které přejde do vnějšího prostředí, zřejmě je toto teplo rovno

$$Q_2 = W + Q_1 \quad (95)$$

Zároveň víme, že základní definice účinnosti tepelného stroje je

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{W}{W + Q_1} \quad (96)$$

odkud můžeme snadno spočítat hledanou práci

$$W = \frac{\eta Q_1}{1 - \eta} = \frac{Q_1}{\frac{1}{1 - \frac{T_1}{T_2}} - 1} \quad (97)$$

$Q_1$  je rovno veličině  $Q$  ze zadání, po vyčíslení dostaneme

$$W = 93 \text{ W} \cdot \text{h} \quad (98)$$

odkud je zřejmé, že příkon musí být roven  $P_0 = 93 \text{ W}$ .

**41.** Dokažte, že pro  $T \rightarrow 0$  neexistuje systém popsatelný  $pV = \text{const} \cdot T$ .

**Řešení:**

Tlak systému můžeme zapsat jako

$$p = \text{konst.} \frac{T}{V} \quad (99)$$

kde  $T$  a  $V$  jsou nezávislé proměnné. V těchto proměnných se vyjadřuje také volná energie

$$dF = -S dT - p dV \quad (100)$$

Podle třetí věty termodynamické platí, že  $\lim_{T \rightarrow 0^+} = 0$  nezávisle na tlaku, objemu, hustotě, apod. Proto musí také platit, že

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \rightarrow 0 \quad (101)$$

Z volné energie zjistíme, že

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\text{konst.}}{V} \neq 0 \quad (102)$$

což je spor se třetí větou termodynamickou.

**42.** Uzavřený systém se skládá ze dvou jednoduchých podsystemů, které jsou oddělené pohyblivou stěnou, která umožňuje

- (a) jen výměnu tepla,
- (b) jak výměnu tepla, tak výměnu hmoty,
- (c) ani výměnu tepla, ani výměnu hmoty.

Jaké jsou odpovídající podmínky rovnováhy?

**Řešení:**

Podsoustavy můžeme popisovat změnou jednotlivých fyzikálních veličin. Jelikož podsoustavy tvoří systém izolovaný vůči okolí, takže celková energie se nemění, tj.

$$dE = dE_1 + dE_2 = 0, \quad (103)$$

odkud zřejmě platí  $dE_1 = -dE_2$ . V rovnováze dosahuje entropie maxima,

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0. \quad (104)$$

Celkový objem je konstantní

$$dV = dV_1 + dV_2 = 0, \quad (105)$$

a pro změnu objemu

$$dV_1 = -dV_2. \quad (106)$$

(a) Pro celkovou změnu entropie můžeme napsat

$$dS = 0 = \frac{1}{T_1} dE_1 + \frac{p_1}{T_1} dV_1 + \frac{1}{T_1} dE_2 + \frac{p_1}{T_1} dV_2 \quad (107)$$

kam dosadíme rovnice napsané pro změnu objemu a energie

$$0 = \frac{1}{T_1} dE_1 + \frac{p_1}{T_1} dV_1 - \frac{1}{T_1} dE_2 - \frac{p_1}{T_1} dV_2 = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 + \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 \quad (108)$$

aby byl výraz roven nule, musí být rovny jednotlivé závorky. Z první závorky vyplývá rovnost teplot, ze druhé závorky rovnost tlaků.

(b) zde platí stejné podmínky jako v předchozím bodu, navíc také podmínka pro počet částic  $dN_1 = -dN_2$ , analogickým výpočtem dospějeme k rovnici

$$0 = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 + \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 + \left( \frac{\mu_2}{T_2} - \frac{\mu_1}{T_1} \right) dN_1 \quad (109)$$

odkud navíc vyplyne rovnost chemických potenciálů.

(c) V tomto případě platí, že  $dS_1 = dS_2 = 0$ , rovněž pro teplo i počet částic, pouze pro změnu objemu můžeme stále napsat  $dV_1 = -dV_2$ . Rozepíšeme změnu vnitřní energie

$$dE(S, V) = p_1 dV_1 + p_2 dV_2 = (p_1 - p_2) dV_1 \quad (110)$$

odkud vyplývá, že pouze tlaky se musí rovnat.

**43.** Dvě stejná množství ideálního plynu se stejnou teplotou  $T$  a různými tlaky  $p_1, p_2$  jsou od sebe oddělena přepážkou. Určete změnu entropie následkem smíšení obou plynů.

**Řešení:**

Entropie ideálního plynu je dána vztahem

$$S = nc_V \ln T + nR \ln V - Rn \ln n \quad (111)$$

Entropie oddělených plynů je dána

$$S_1 = n(c_V \ln T + R \ln V_1) - Rn \ln n, S_2 = n(c_V \ln T + R \ln V_2) - Rn \ln n \quad (112)$$

entropie po smíšení plynů je rovna

$$S_{12} = 2n[c_V \ln T + R \ln (V_1 + V_2)] - 2Rn \ln(2n) \quad (113)$$

rozdíl těchto entropií je potom roven

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_{12} - S_1 - S_2 = nR[2 \ln (V_1 + V_2) - \ln (V_1 \cdot V_2)] - 2nR \ln 2 \\ &= nR \left[ 2 \ln \left( \frac{nRT}{p_1} + \frac{nRT}{p_2} \right) - \ln \left( \frac{n^2 R^2 T^2}{p_1 p_2} \right) \right] - 2nR \ln 2 \\ &= nR \ln \left( \frac{(p_1 + p_2)^2}{p_1 \cdot p_2} \right) - Rn \ln 4 = nR \ln \left( \frac{(p_1 + p_2)^2}{4p_1 p_2} \right) \end{aligned}$$

**44.** Určete maximální práci, kterou lze získat při sloučení stejných množství téhož ideálního plynu se stejnou teplotou  $T_0$  (a různými objemy popř. tlaky).

**Řešení:**

Entropie plynu před smíšením je rovna

$$S_1 = n(c_V \ln T_0 + R \ln V_1) - Rn \ln n, S_2 = n(c_V \ln T_0 + R \ln V_2) - Rn \ln n \quad (114)$$

po smíšení plynů je entropie

$$S_{12} = 2n[c_V \ln T + R \ln (V_1 + V_2)] - 2Rn \ln(2n) \quad (115)$$

Určíme nejprve součet entropií před smíšením

$$S_1 + S_2 = 2nc_V \ln T_0 + nR \ln (V_1 \cdot V_2) - 2nR \ln n \quad (116)$$

Opět spočítáme rozdíl entropií, aby byla práce maximální, musí být změna entropie nulová, odsud získám podmínku

$$2c_V \ln \frac{T}{T_0} = R \ln \frac{V_1 \cdot V_2}{(V_1 + V_2)^2} + 2R \ln 2 \quad (117)$$

sloučením logaritmů na pravé straně a odlogaritmováním obdržíme

$$\left( \frac{T}{T_0} \right)^{Rc_V} = \left[ \frac{4V_1 V_2}{(V_1 + V_2)^2} \right]^R \quad (118)$$

odkud spočítáme výslednou teplotu

$$T = T_0 \left[ \frac{4V_1 \cdot V_2}{(V_1 + V_2)^2} \right]^{\frac{R}{2c_V}} = T_0 \left[ \frac{4V_1 V_2}{(V_1 + V_2)^2} \right]^{\frac{\kappa-1}{2}} \quad (119)$$



Maximální práce je pak rovna

$$\Delta W = 2nc_V (T_0 - T) \quad (120)$$

**45.** Molární objem vody  $v^{(2)} = 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , molární objem ledu je o 9.1% větší (při tlaku  $10^5 \text{ Pa}$ ), molární hmotnost vody je  $18 \text{ g/mol}$ . Latentní teplo tání ledu je  $330 \text{ kJ/kg}$ . Spočtete změnu bodu tání při změně tlaku.

**Řešení:**

Využijeme Clausiovu-Capperiovu rovnici

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta v}{q} \quad (121)$$

stačí dosadit zadané veličiny do pravé strany. Rozdíl molárních objemů

$$\Delta v = v^{(2)} - v^{(1)} = 0.091 \cdot 18 \cdot 10^{-6} = 1.64 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (122)$$

latentní teplo je rovno

$$q = ml = 3300000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0.018 \text{ mol} = 5900 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (123)$$

Po dosazení do CC rovnice

$$\frac{dT}{dp} = 7.5 \cdot 10^{-8} \text{ K} \cdot \text{Pa}^{-1} \quad (124)$$

**46.** Při změně magnetizace  $M$  o  $dM$  vykoná systém práci  $dW = -H dM$ , kde  $H$  je intenzita magnetického pole. (Jde o práci vykonanou jednotkovým objemem; objem  $V = \text{konst.} = 1$ .) Určete rozdíl tepelných kapacit  $c_H - c_M$  při konstantním poli  $H$  a při konstantní magnetizaci.

**Řešení:**

První věta termodynamická je ve tvaru

$$dE = \delta Q + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} \quad (125)$$

podle podmínky konstantního pole  $\mathbf{H}$  a  $\mathbf{M}$  můžeme zvolit souřadnicovou soustavu tak, že skalární součin přepíšeme jako  $H \cdot dM$ . Můžeme nyní postupovat analogicky jako v případě s objemem a tlakem: pro  $c_M$  platí pro  $M = \text{konst.}$ :

$$dE = \delta Q$$

odkud

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_M = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_M = c_M \quad (126)$$

pro výpočet  $c_H$  vyjádříme z 1 VT člen  $\delta Q$  a přepíšeme  $dE = dE(T, M)$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_M dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial M}\right)_T - H\right] dM = c_M dT - T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M dM$$

převědeme do proměnných teploty a intenzity magnetického pole

$$\left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_H dT = c_M dT - T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dT$$

odkud zřejmě platí, že

$$\left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_H = c_H = c_M - T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad (127)$$

potom hledaný výsledek je ve tvaru

$$c_H - c_M = -T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad (128)$$

**47.** Určete rovnici adiabaty izotropního magnetika.

**Řešení:**

z předchozího příkladu můžeme z  $\delta Q$  snadno určit  $dS$

$$dS = \frac{c_M}{T} dT - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M dM$$

za derivaci u  $dM$  dosadíme výsledek  $c_H - c_M$ , a  $dT = dT(M, H)$ , potom

$$dS = \frac{c_M}{T} \left[ \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_H dM + \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_M dH \right] - \frac{c_H - c_M}{-T} \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_H dM = 0$$

po úpravě

$$c_H \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_H dM + c_M \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_M dH = 0$$

v závěru vynásobíme

$$\frac{1}{c_M} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M$$

a dostaneme (použijeme vzorec pro vztah mezi parciálními derivacemi)

$$\frac{c_H}{c_M} dM - \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T dH = 0 \quad (129)$$

48. Ukažte, že platí

$$\frac{c_H}{c_M} = \frac{\chi_T}{\chi_S},$$

kde

$$\chi_T = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T$$

a

$$\chi_S = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_S$$

**Řešení:**

Ve výrazu odvozeném v předchozím příkladu

$$\frac{c_H}{c_M} dM - \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T dH = 0$$

přepíšeme  $dH = dH(M, S)$ , potom

$$\frac{c_H}{c_M} dM - \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \left( \frac{\partial H}{\partial M} \right)_S dM = \frac{c_H}{c_M} dM - \frac{\chi_T}{\chi_S} dM = 0$$

odtud zřejmě platí

$$\frac{c_H}{c_M} = \frac{\chi_T}{\chi_S} \tag{130}$$

49. Gama funkce je definována integrálem

$$\Gamma(n) := \int_0^{\infty} dt \exp(-t)t^{n-1}.$$

1. Dokažte vztah

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n),$$

2. spočítejte  $\Gamma(n)$ ,  $n \in \mathbb{N}$ ,

3. spočítejte

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right), n \in \mathbb{N}.$$

**Řešení:**

Nejprve dokážeme 1, neboť tento vzorec použijeme i v následujících bodech. Zapišme tedy z definice vztah pro  $\Gamma(n+1)$  a upravme tento výraz pomocí per partes

$$\Gamma(n+1) = \int_0^{\infty} dt \exp(-t)t^n = \underbrace{-t^n \exp(-t)}_0 \Big|_0^{\infty} + n \int_0^{\infty} dt t^{n-1} \exp(-t) = n\Gamma(n).$$

V části 2 nejprve určíme  $\Gamma(1)$ :

$$\Gamma(1) = \int_0^{\infty} dt \exp(-t) = -\exp(-t)|_0^{\infty} = 1.$$

Využijeme nyní vzorce z 1 pro výpočet hodnot gama funkcí pro další přirozená čísla

$$\Gamma(2) = \Gamma(1 + 1) = 1 \cdot \Gamma(1) = 1,$$

$$\Gamma(3) = 2 \cdot \Gamma(2) = 1 \cdot 2,$$

$$\Gamma(4) = 3 \cdot \Gamma(3) = 1 \cdot 2 \cdot 3 = 6,$$

$$\Gamma(5) = 4 \cdot \Gamma(4) = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 = 24,$$

můžeme tedy určit vzorec pro obecné  $n$ :

$$\Gamma(n + 1) = n \cdot (n - 1) \cdot \dots \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = n!.$$

Analogicky spočítáme 3: nejprve  $\Gamma(1/2)$ :

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_0^{\infty} dt \exp(-t)t^{-\frac{1}{2}} = 2 \int_0^{\infty} ds \exp(-s^2) = \sqrt{\pi},$$

kde jsme v posledním integrálu provedli substituci  $t = s^2$ . Nyní budeme počítat hodnoty gama funkce pro další  $n$ :

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \Gamma\left(\frac{1}{2} + 1\right) = \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi},$$

$$\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}\sqrt{\pi} = \frac{3}{4}\sqrt{\pi},$$

$$\Gamma\left(\frac{7}{2}\right) = \frac{5}{2}\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2}\sqrt{\pi} = \frac{15}{8}\sqrt{\pi},$$

$$\Gamma\left(\frac{9}{2}\right) = \frac{7}{2}\Gamma\left(\frac{7}{2}\right) = \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} \cdot \frac{7}{2}\sqrt{\pi} = \frac{105}{16}\sqrt{\pi},$$

obecně pro  $n$

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{n-1}{2} \cdot \frac{n-3}{2} \cdot \dots \cdot \frac{7}{2} \cdot \frac{5}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2}\sqrt{\pi} = \frac{(n-1)!!}{2^n}\sqrt{\pi}.$$

**50.** S pomocí Gama funkce spočítejte přibližné vyjádření  $\ln(n!)$  pro velké hodnoty  $n$  (Stirlingův vzorec).

**Řešení:**

Z předchozího příkladu víme, že  $\Gamma(n+1) = n!$ . Tohoto faktu při výpočtu využijeme. Zapišme tedy Gama funkci a argument vhodně upravme

$$\Gamma(n+1) = \int_0^{\infty} dt \exp(-t)t^n = \int_0^{\infty} dt \exp(-t) \cdot \exp[n \ln(t)] = \int_0^{\infty} dt \exp[n \ln(t) - t].$$

Provedeme substituci  $t = n + x$

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dt \exp[n \ln(t) - t] &= \int_{-n}^{\infty} dx \exp[n \ln(n+x) - n - x] \\ &\approx \int_{-n}^{\infty} dt \exp \left[ n \ln(n) - n - \frac{x^2}{2n} \right] = \exp[n \ln(n) - n] \int_{-n}^{\infty} dt \exp \left( -\frac{x^2}{2n} \right). \end{aligned}$$

Jelikož je Gaussova funkce nenulová jen na určitém intervalu, jehož šířka je však mnohem menší než  $n$ , můžeme spodní hranici integrálu poslat do  $-\infty$ . Potom máme Gaussovu funkci, kterou dokážeme integrovat

$$\exp[n \ln(n) - n] \int_{-n}^{\infty} dt \exp \left( -\frac{x^2}{2n} \right) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp \left( -\frac{x^2}{2n} \right) = \sqrt{2\pi n} \exp[n \ln(n) - n].$$

**51.** Atom vodíku se nachází v hladině  $n = 3$ . Za předpokladu, že obsazení energetických hladin je dáno mikrokanonickým rozdělením, spočítejte pravděpodobnost toho, že se atom nachází ve stavech se stejným vedlejším kvantovým číslem  $l$ .

**Řešení:**

Nejprve je nutné určit počet možných stavů pro každý kvantový stav popsaný  $l$ . Pro  $n = 3$  jsou možná kvantová čísla  $l = \{0, 1, 2\}$ . Každý stav s vedlejším kvantovým číslem  $l$  je ještě rozdělen podle magnetických kvantových čísel, a to  $m = \{-l, -l+1, \dots, l-1, l\}$ . Každý takový stav je ještě rozdělen podle spinového kvantového čísla  $s = \pm 1/2$ . Nyní spočítáme počet všech možných stavů pro jednotlivé stavy s daným  $l$ :

- $l = 0$ :  $m = \{0\}$ ,  $s = \{\pm 1/2\}$ , a tedy jsou možné dva stavy,
- $l = 1$ :  $m = \{-1, 0, +1\}$ ,  $s = \{\pm 1/2\}$ , šest možných stavů,
- $l = 2$ :  $m = \{-2, -1, 0, +1, +2\}$ ,  $s = \{\pm 1/2\}$ , deset možných stavů.

Pravděpodobnost spočítáme snadno pomocí vzorce

$$w_i = \frac{\# \text{ stavy s kvantovým číslem } l = i}{\# \text{ všechny možné stavy}},$$

odtud snadno zjistíme, že

$$w_0 = \frac{1}{9}, w_1 = \frac{1}{3}, w_2 = \frac{5}{9}.$$

**52.** Entropie pro izolovanou soustavu je dána vztahem  $S = k_B \ln \Gamma$ , kde  $\Gamma$  je počet mikrostavů. Pro uzavřenou soustavu  $S = -k_B \sum_n w_n \ln w_n$ . Ukažte, že oba vztahy nejsou v rozporu.

**Řešení:**

Soustava je rozdělena na  $A$  (těleso) a  $A'$  (termostat). Energie izolované soustavy je součtem energií těchto dvou soustav, jejichž energie je rovna  $E_0 = E + E' = \text{konst.}$  Spočítejme nyní entropii v jednotlivých případech. V izolované soustavě  $A$  každému stavu  $n$  přísluší  $\Gamma(E_0 - E_n)$  stavů soustavy  $A'$ . Tento výraz můžeme upravit, vezmeme logaritmus z počtu stavů, který rozvineme podle Taylorova vzorce do prvního řádu podle  $E_n$

$$k_B \ln[\Gamma(E_0 - E_n)] \approx k_B \ln \Gamma(E_0) - \frac{\partial}{\partial E} k_B \ln \Gamma(E) E_n = k_B \ln \Gamma(E_0) - \frac{\partial S}{\partial E} E_n = k_B \ln \Gamma(E_0) - \frac{E_n}{T}, \quad (131)$$

po odlogaritmování a vydělení  $k_B$  v tomto vztahu dostaneme

$$\Gamma(E_0 - E_n) \approx \Gamma(E_0) \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right). \quad (132)$$

Celková entropie izolované soustavy je potom rovna

$$S_0 = k_B \ln \left[ \sum_n \Gamma(E_0) \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \right] = k_B \ln \Gamma(E_0) + k_B \ln \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) = k_B \ln \Gamma(E_0) + k_B \ln Z. \quad (133)$$

V případě uzavřené soustavy je nutné sečíst entropii v obou podsoustavách

$$\begin{aligned} S_0 &= S + S' = -k_B \sum_n w_n \ln w_n + k_B \ln \Gamma(E_0 - E) = \\ &= -k_B \sum_n \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \left(-\ln Z - \frac{E_n}{k_B T}\right) + k_B \ln \Gamma(E_0) - \frac{\partial k_B \ln \Gamma(E_0)}{\partial E_0} E = \\ k_B \ln Z + \frac{1}{T} \sum_n \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) E_n + k_B \ln \Gamma(E_0) - \frac{E}{T} &= k_B \ln Z \frac{E}{T} + k_B \ln \Gamma(E_0) - \frac{E}{T} = \\ &= k_B \ln \Gamma(E_0) + k_B \ln Z. \end{aligned} \quad (134)$$

V obou případech je entropie zadána stejným výrazem.

**53.** Ukažte, že tepelná kapacita  $c_V$  je dána fluktuací energie, tj.

$$c_V = \frac{1}{k_B T^2} \langle \Delta E^2 \rangle.$$

### Řešení:

Střední energie soustavy je rovna

$$E = \sum_n w_n E_n,$$

pro  $V = \text{konst.}$  se  $E_n$  nemění, potom můžeme pro tepelnou kapacitu psát

$$c_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \sum_n E_n \left( \frac{\partial w_n}{\partial T} \right)_V.$$

Pravděpodobnost obsazení daného stavu je rovna

$$w_n = \exp \left( \frac{F - E_n}{k_B T} \right),$$

odkud snadno získáme derivaci podle teploty

$$\left( \frac{\partial w_n}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F - E_n}{k_B T} \right)_V \exp \left( \frac{F - E_n}{k_B T} \right) = \frac{T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - F + E_n}{k_B T^2} \exp \left( \frac{F - E_n}{k_B T} \right).$$

Nyní využijeme znalostí z termodynamiky, odkud známe definici volné energie

$$F = E - TS, \quad dF = -pdV - SdT,$$

potom

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S,$$

a

$$E = F + TS,$$

což dosadíme do vztahu pro derivaci  $w_n$  podle teploty

$$\left( \frac{\partial w_n}{\partial T} \right)_V = \frac{E_n - E}{k_B T^2} \exp \left( \frac{F - E_n}{k_B T} \right) = \frac{E_n - E}{k_B T^2} w_n.$$

Tepelná kapacita je potom ve tvaru

$$c_V = \sum_n E_n w_n \frac{E_n - E}{k_B T^2} = \frac{1}{k_B T^2} \left( \sum_n E_n^2 w_n - E \sum_n E_n w_n \right) = \frac{1}{k_B T^2} (\langle E^2 \rangle - E^2),$$

odtud dostáváme hledaný vztah

$$c_V = \frac{1}{k_B T^2} \langle \Delta E^2 \rangle.$$

**54.** Spočítejte termodynamické vlastnosti systému  $N$  rozlišitelných klasických harmonických oscilátorů s frekvencí  $\omega$ .

**Řešení:**

Energie soustavy harmonických oscilátorů je rovna

$$E = \sum_{n=1}^N \left( \frac{p_n^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_n^2 \right). \quad (135)$$

Spočítáme nejprve statistickou sumu

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^N} \int_{\mathbb{R}^{2N}} d^N q \cdot d^N p \cdot \exp \left[ - \sum_{n=1}^N \left( \frac{p_n^2}{2mk_B T} + \frac{m\omega^2 q_n^2}{2k_B T} \right) \right] = \\ &= \frac{1}{h^N} \int_{\mathbb{R}^{2N}} d^N p \cdot d^N q \cdot \prod_{n=1}^N \exp \left( \frac{p_n^2}{2mk_B T} + \frac{m\omega^2 q_n^2}{2k_B T} \right) = \\ &= \frac{1}{h^N} \prod_{n=1}^N \int_{\mathbb{R}} dp_n \cdot dq_n \cdot \exp \left( \frac{p_n^2}{2mk_B T} + \frac{m\omega^2 q_n^2}{2k_B T} \right) = \\ &= \frac{1}{h^N} \left[ \int_0^\infty dp \cdot \exp \left( \frac{p^2}{2mk_B T} \right) \right]^N \left[ \int_0^\infty dq \exp \left( \frac{m\omega^2 q^2}{2k_B T} \right) \right]^N = \\ &= \frac{1}{h^N} \left( \sqrt{2mk_B T \pi} \cdot \frac{2\pi k_B T}{m\omega^2} \right)^N = \left( \frac{2\pi k_B T}{h\omega} \right)^N = \left( \frac{k_B T}{h\omega} \right)^N. \quad (136) \end{aligned}$$

Volnou energii spočítáme snadno ze vztahu

$$F = -k_B T \ln(Z) = -k_B T \ln \left( \frac{k_B T}{h\omega} \right)^N = -N k_B T \ln \left( \frac{k_B T}{h\omega} \right). \quad (137)$$

Pro výpočet tlaku a entropie využijeme Maxwellovy relace

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = 0, \quad (138)$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = N k_B \left[ \ln \left( \frac{k_B T}{h\omega} \right) + 1 \right] \quad (139)$$

**55.** Uvažme plyn s dvouatomovými molekulami. Spočítejte molární tepelnou kapacitu daného plynu. Počítejte pouze s vibračním pohybem molekul, kdy je energie dána vztahem

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (140)$$



Spočítejte nejprve statistickou sumu, ze které určíte volnou energii a z volné energie již lze určit hledanou tepelnou kapacitu. Výslednou tepelnou kapacitu můžete napsat v aproximaci nízkých a vysokých teplot.

**Řešení:**

Spočítáme statistickou sumu (partiční funkci)

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)}{k_B T}\right] = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}n\right). \quad (141)$$

Nekonečná řada je řadou geometrickou, u které dokážeme zjistit součet. Potom můžeme statistickou sumu napsat ve tvaru

$$Z = \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)} = \frac{2}{2\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)\right]} = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}. \quad (142)$$

Pomocí statistické sumy lze snadno najít volnou energii

$$F = -k_B T \ln(Z) = k_B T \ln\left[2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)\right].$$

Z výpočetního hlediska se jeví nejvýhodnější postup nejprve spočítat vnitřní energii pomocí vzorce

$$E = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V.$$

Po dosazení a derivaci vyjde

$$E = k_B T \ln\left[2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)\right] - k_B T \ln\left[2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)\right] + \frac{\hbar\omega}{2} \operatorname{coth}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) = \frac{\hbar\omega}{2} \operatorname{coth}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right).$$

Z energie již snadno spočítáme hledanou tepelnou kapacitu

$$c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 \frac{1}{k_B \cosh^2\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}. \quad (143)$$

Na závěr určíme tepelnou kapacitu pro vysoké a pro nízké teploty:

- **aproximace nízkých teplot:** v rovnici pro tepelnou kapacitu funkci cosh roze-píšeme pomocí exponenciál

$$c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 4 \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 \frac{1}{k_B \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right]^2}.$$

První exponenciála nabývá výrazně větších hodnot než druhá exponenciála, proto můžeme tepelnou kapacitu napsat ve tvaru

$$c_V \approx \frac{4}{k_B} \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{2\hbar\omega}{k_B T}\right). \quad (144)$$

- **aproximace vysokých teplot:** v tomto případě nabývá sinh velmi malých hodnot, proto provedeme rozvoj podle Taylorova vzorce do prvního řádu, potom

$$c_V \approx 4 \left( \frac{\hbar\omega}{T} \right)^2 \frac{1}{k_B \left( \frac{2\hbar\omega}{k_B T} \right)^2} = k_b. \quad (145)$$

**56.** Odvod'te tvar Maxwellova-Boltzmannova rozdělení rychlostí molekul plynu. Vycházejte pouze z předpokladu, že prostor je izotropní a že pohyb molekul plynu v jednotlivých směrech je nezávislý.

**Řešení:**

Označme hledanou funkci  $f(\mathbf{p}) = f(p_x, p_y, p_z)$ . Z podmínek ze zadání vyplývají rovnice: nezávislost směru

$$f(p_x, p_y, p_z) = f_x(p_x) \cdot f_y(p_y) \cdot f_z(p_z) \quad (146)$$

izotropnost prostoru

$$f(p_x, p_y, p_z) = f(\|p\|) \quad (147)$$

odtud dostaneme rovnici

$$f_x(p_x) \cdot f_y(p_y) \cdot f_z(p_z) = f(\|p\|) \quad (148)$$

kterou zlogaritmujeme (označme  $f_x(p_x) = f_x$  a  $f(\|p\|) = f$ )

$$\ln f_x + \ln f_y + \ln f_z = \ln f \quad (149)$$

rovnici zderivujeme např. podle  $v_x$ , z levé strany zbyde jen první člen, pravá strana se zderivuje za využití znalosti normy  $\|p\| = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}$

$$\frac{f'_x}{f_x} = \frac{\partial f}{\partial p_x} \frac{1}{f} = \frac{p_x}{\|p\|} \frac{f'}{f} \quad (150)$$

V této rovnici lze separovat rovnice

$$\frac{f'_x}{p_x \cdot f_x} = \frac{f'}{f \|p\|} \quad (151)$$

Obě dvě strany musí být rovny konstantě. Vezměme pravou stranu, kterou vynásobíme normou rychlosti

$$\frac{f'}{f} = \text{konst.} \cdot \|p\| \quad (152)$$

řešení nalezneme snadno

$$f = C \exp\left(\frac{k \|p\|^2}{2}\right) \quad (153)$$

aby vyšel fyzikálně přijatelný výsledek, musí být  $k$  záporné.

57. Odvoďte Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení hybností atomů pomocí kanonického rozdělení.

**Řešení:**

Normovací konstantu nalezneme zintegrováním funkce přes celý hybnostní prostor, takový integrál musí být roven jedné

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \iint_{-\infty} C \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) \quad (154)$$

Převédeme na sférický integrál

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \iint_{-\infty} C \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) = C \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \int_0^\infty dp p^2 \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) \quad (155)$$

Úhlová část je rovna  $4\pi$ . U radiální části provedeme substituci  $t = \frac{p^2}{2mk_B T}$

$$\int_0^\infty dp p^2 \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) = \int_0^\infty dt \sqrt{\frac{mk_B T}{2t}} 2mk_B T t \exp(-t) = \sqrt{2} (mk_B T)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty dt \sqrt{t} \exp(-t) \quad (156)$$

integrál je roven gamma funkci  $\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}/2$  Následně

$$1 = C \sqrt{2} (mk_B T)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = (2\pi mk_B T)^{\frac{3}{2}} \quad (157)$$

normovací konstanta je tedy rovna

$$C = \frac{1}{(2\pi mk_B T)^{\frac{3}{2}}} \quad (158)$$

58. Za předpokladu platnosti Maxwellova-Boltzmannova rozdělení rychlostí molekul plynu spočítejte (a)  $\langle p_x \rangle$ , (e)  $\sqrt{\Delta E^2}$ , (b)  $\langle p \rangle$ , (c)  $\langle p^2 \rangle$ , (f) nejpravděpodobnější velikost hybnosti, (d)  $\langle v^2 \rangle$ , (g) pravděpodobnost toho, že  $p_z > 0$ .

**Řešení:**

Na začátku spočítáme obecný integrál

$$\iint_{-\infty}^{+\infty} \int_d \mathbf{p}^n \cdot \exp(-a\mathbf{p}^2)$$

Opět převédeme na sférické souřadnice. Integraci přes úhlovou část provedeme úplně stejně jako v předchozím příkladu. Radiální část vyhodí jakobián  $p^2$ , potom

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \iint_{-\infty} d\mathbf{p}^n \cdot \exp(-a\mathbf{p}^2) = 4\pi \int_0^\infty dp p^{n+2} \exp(-ap^2) \quad (159)$$

substitucí  $t = ap^2$  dospějeme k integrálu

$$\frac{\pi}{2a^{n+\frac{1}{2}}} \int_0^\infty dt t^{\frac{n}{2}+\frac{1}{2}} \exp(-t) \quad (160)$$

odkud získáme hledanou hodnotu ingtegrálu

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p} \mathbf{p}^n \cdot \exp(-a\mathbf{p}^2) = \frac{2\pi}{a^{\frac{n}{2}+\frac{3}{2}}} \Gamma\left(\frac{n}{2} + \frac{3}{2}\right) \quad (161)$$

(a) Tento integrál ani nemusíme počítat. Zapišeme-li trojný integrál, snadno jej převedeme na tři integrály. Jediný integrál přes souřadnici  $x$  je ve tvaru

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp_x p_x \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right) \quad (162)$$

na první pohled je zřejmé, že integrujeme přes symetrický interval lichou funkci. Integrál je zřejmě roven nule.

(b) Využijeme vzorce pro integrál pro  $n = 1$ , potom

$$\langle p \rangle = \frac{2\pi C}{a^2} \Gamma(2) = \frac{2\pi (2mk_B T)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi mk_B T)^{\frac{3}{2}}} = 2\sqrt{\frac{2mk_B T}{\pi}} \quad (163)$$

kde  $C$  je normovací konstanta, kterou pro výpočet rovněž potřebujeme.

(c) Aplikujeme úplně stejný vzorec jako v předchozím případě, jen pro  $n = 2$ .

$$\langle p^2 \rangle = 3mk_B T \quad (164)$$

(d) Za předpokladu klasického vztahu mezi hybností a rychlostí  $p = mv$  můžeme napsat

$$\langle v^2 \rangle = \left\langle \frac{p^2}{m^2} \right\rangle = \frac{1}{m^2} \langle p^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m} \quad (165)$$

(e) Nejprve musíme upravit rovnici pro fluktuaci

$$\Delta E = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 - 2E\langle E \rangle + \langle E \rangle^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - 2\langle E \rangle + \langle E \rangle^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \quad (166)$$

předpokládáme klasickou disperzní relaci  $E = \frac{p^2}{2m}$ , což dosadíme do rovnici do fluktuace

$$\Delta E = \left\langle \frac{p^4}{4m^2} \right\rangle - \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle^2 = \frac{1}{4m^2} (\langle p^4 \rangle - \langle p^2 \rangle^2) \quad (167)$$

výpočet se tak zredukoval na výpočet středních hodnot. Navíc střední hodnotu s druhou mocninou už máme spočítanou, takže zbývá již jen dopočítat čtvrtou mocninu, potom

$$\Delta E = \frac{1}{4m^2} (15 (mk_B T)^2 - 9 (mk_B T)^2) = \frac{6 (mk_B T)^2}{4m^2} = \frac{6}{4} (k_B T)^2 \quad (168)$$

po odmocnění dostaneme

$$\Delta E = \sqrt{\frac{3}{2}} k_B T \quad (169)$$

(f) Nejpravděpodobnější velikost hybnosti musíme určit z definice hustoty pravděpodobnosti

$$dW = f(p_x, p_y, p_z) dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z = 4\pi p^2 f(p) dp = 4\pi^2 p^2 \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) dp \quad (170)$$

výraz před  $dp$  tedy stačí zderivovat, abychom našli extrém funkce

$$2p \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) - p^2 \frac{2p}{2mk_B T} \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) = 0 \quad (171)$$

po jednoduché úpravě získáme  $p^2 = 2mk_B T$ . Potom  $p = \sqrt{2mk_B T}$ .

(g) V tomto případě řešíme trojný integrál pouze s tím rozdílem, že integrace přes  $z$  probíhá pouze v intervalu  $(0, \infty)$ . Vezmeme-li v úvahu, že integrujeme přes symetrický interval sudou funkcí, musí být příspěvek obou kladné i záporné části stejný. Potom je pravděpodobnost rovna jedné polovině.

**59.** Spočítejte rozložení hustoty ve sloupci plynu o základně  $A$  pod vlivem homogenního gravitačního pole (v atmosféře). Předpokládejte, že plyn je tvořen nerozlišitelnými částicemi, každá s hmotností  $m$ .

**Řešení:**

Opět začneme výpočtem statistické sumy. Tu pro soustavu nerozlišitelných částic zapíšeme ve tvaru

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^3} \int_{\mathbb{R}^{3N} \times \Omega} d^{3N}p \cdot d^{3N}q \cdot \exp\left[-\sum_n \left(\frac{\mathbf{p}_n^2}{2mk_B T} + \frac{m\mathbf{g}\mathbf{q}}{k_B T}\right)\right],$$

kde  $\Omega = \{[x, y, z]; x \in [-L, L], y \in [-L, L], z \in [0, \infty), L \in \mathbb{R}^+\}$ . Spočítáme statistickou sumu pro jednu částici

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \left[ \int_{\mathbb{R}} dp \cdot \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_B T}\right) \int_{\Omega} dq \cdot \exp\left(-\frac{m\mathbf{g}\mathbf{q}}{k_B T}\right) \right],$$

první integrál je z přeškálované Gaussovky, proto je roven

$$\int_{\mathbb{R}} dp \cdot \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_B T}\right) = \sqrt{(2\pi mk_B T)^3}.$$

Druhý integrál

$$\int_{\Omega} dq \cdot \exp\left(-\frac{m\mathbf{g}\mathbf{q}}{k_B T}\right) = \underbrace{\int_{-L}^L dx \int_{-L}^L dy}_{A} \underbrace{\int_0^{\infty} dz \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)}_{\frac{k_B T}{mg}} = A \frac{k_B T}{mg}.$$

Potom

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} A \frac{k_B T}{mg}. \quad (172)$$

Hustota pravděpodobnosti, že se částice vyskytuje ve fázovém objemu  $d^3p \cdot d^3q$  je dána vztahem

$$dw_n = \frac{1}{Z} \frac{d^3p \cdot d^3q}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_B T}\right) \exp\left(-\frac{mg\mathbf{q}}{k_B T}\right) =$$

$$\frac{mg}{(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} A k_B T} \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_B T}\right) \exp\left(-\frac{mg\mathbf{q}}{k_B T}\right) d^3p \cdot d^3q.$$

Budeme se zajímat jen o pravděpodobnost nalezení částice v dané poloze  $\mathbf{q}$ , proto  $w_n$  zintegrujeme přes prostor hybností

$$\int_{\mathbf{p}} dw_n = \underbrace{\frac{mg}{A k_B T} \exp\left(-\frac{mgq_3}{k_B T}\right)}_{\mathcal{P}} \cdot d^3q,$$

kde  $\mathcal{P}$  označuje hustotu pravděpodobnosti výskytu dané částice v elementu  $d^3q$ . Koncentraci pak získáme

$$n = \frac{Nmg}{A k_B T} \exp\left(-\frac{mgq_3}{k_B T}\right). \quad (173)$$

Hustota je rovna

$$\varrho(z) = \varrho(0) \cdot \exp\left(-\frac{mgq_3}{k_B T}\right). \quad (174)$$

**60.** Ukažte, že tlak a hustota energie mají stejnou jednotku.

**Řešení:**

ověříme jednotky z definičních vztahů:

$$[p] = \frac{[F]}{[S]} = \frac{\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}}{\text{m}^2} = \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2},$$

$$[e] = \frac{[E]}{[V]} = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}}{\text{m}^3} = \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}.$$

**61.** Spočítejte hustotu stavů pro relativistické částice a najděte limitní vztahy pro klasické a ultra relativistické částice.

**Řešení:**

Pro hustotu stavů platí vztah

$$\rho(E) = \frac{gV}{\pi^d} \frac{1}{2^d} \text{Vol}(S^{d-1}) \frac{[k(E)]^{d-1}}{\left|\frac{dE}{dk}\right|}, \quad (175)$$

kde  $g$  je degenerace energiových hladin,  $d$  dimenze prostoru a  $\text{Vol}(S^{d-1})$  povrch  $d-1$  rozměrné sféry. V našem případě máme  $d = 3$ . Disperzní závislost  $E(k)$  je dána vztahem

$$E = \sqrt{m^2c^4 + \hbar^2k^2c^2},$$

odtud

$$k = \frac{\sqrt{E^2 - m^2c^4}}{\hbar c}.$$

Do (175) dosadíme příslušné veličiny, dostaneme

$$\rho(E) = \frac{4\pi gV}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{c^3} E \sqrt{E^2 - m^2c^4}. \quad (176)$$

- Klasická limita – Energie je v tomto případě rovna:

$$E_{\text{kl.}} \approx E - mc^2 = \sqrt{m^2c^4 + \hbar^2k^2c^2} - mc^2 = mc^2 \sqrt{1 + \frac{\hbar^2k^2}{m^2c^2}} - mc^2 \approx mc^2 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\hbar^2k^2}{m^2c^2}\right) - mc^2 = \frac{\hbar^2k^2}{2m}. \quad (177)$$

- Ultrarelativistická limita – v tomto případě platí  $E \gg mc^2$ , potom můžeme v odmocnině zanedbat druhý člen

$$\rho(E) = \frac{4\pi gV}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{c^3} E^2.$$

**62.** Ukažte, že v klasickém případě je možné z grandkanonického rozdělení jedné částice odvodit Maxwellův-Boltzmanův zákon rozložení rychlostí.

**Řešení:**

Pro počet stavů bosonu v intervalu energií  $(E, E + dE)$  platí

$$dN = \frac{\rho(E)dE}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_{\text{B}}T}\right) + 1}.$$

Jelikož v klasickém případě je

$$\exp\left(-\frac{E-\mu}{k_{\text{B}}T}\right) \ll 1,$$

můžeme jedničku ve jmenovateli zanedbat. Potom po dosazení za  $\rho(E)$  dostaneme

$$dN = \frac{4\pi gV}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{2m^3E} \exp\left(\frac{E-\mu}{k_{\text{B}}T}\right) dE.$$

Výraz transformujeme ze souřadnic energie do souřadnic rychlostí

$$dE = \frac{\partial E}{\partial v} dv = mv,$$

protože uvažujeme klasický vzorec pro kinetickou energii  $E = 0.5 \cdot mv^2$

$$dw = \frac{4\pi gV}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{2m^3} \sqrt{\frac{m}{2}} \exp\left(\frac{0.5mv^2 - \mu}{k_B T}\right) m dv = \frac{4\pi gV}{(2\pi\hbar)^3} m^3 v^2 \exp\left(-\frac{v^2}{2mk_B T}\right) \exp\left(-\frac{\mu}{k_B T}\right) dv.$$

Pro výpočet  $\mu$  vyjdeme ze vztahu pro jednu částici

$$1 = N = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} F_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\frac{1}{2}}}{\exp\left(x - \frac{\mu}{k_B T}\right) + 1}.$$

V integrálu nabývá exponenciála výrazně větších hodnot než jedna, proto číslo jedna zanedbáme, dostaneme

$$\int_0^\infty dx x^{\frac{1}{2}} \exp\left(-x + \frac{\mu}{k_B T}\right) \approx \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \int_0^\infty dx x^{\frac{1}{2}} \exp(-x) = \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \Gamma\left(\frac{3}{2}\right).$$

Dosadíme do předchozího vzorce

$$\frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) = (2\pi m k_B T)^{-\frac{3}{2}}.$$

Odkud obdržíme

$$dw = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right) v^2 \exp\left(-\frac{v^2}{2k_B T}\right) dv. \quad (178)$$

### 63. Definujme funkce

$$B_n(y) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dx \frac{x^{n-1}}{\exp(x-y) - 1}, \quad (179)$$

a

$$F_n(y) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dx \frac{x^{n-1}}{\exp(x-y) + 1}. \quad (180)$$

Pro tyto funkce dokažte

$$\frac{dB_{n+1}(y)}{dy} = B_n(y),$$

a

$$\frac{dF_{n+1}(y)}{dy} = F_n(y).$$



**Řešení:**

Nejprve spočítáme

$$\frac{dB_{n+1}(y)}{dy} = \frac{d}{dy} \left[ \frac{1}{\Gamma(n+1)} \int_0^\infty dx \frac{x^n}{\exp(x-y)-1} \right] = \frac{1}{\Gamma(n+1)} \int_0^\infty dx x^n \frac{d}{dy} \frac{1}{\exp(x-y)-1}.$$

V této fázi využijeme znalosti derivace funkce v argumentu integrálu. Jelikož

$$\frac{d}{dy} \frac{1}{\exp(x-y)-1} = -\frac{d}{dx} \frac{1}{\exp(x-y)-1},$$

můžeme výraz na pravé straně dosadit do integrálu, ve kterém pomocí metody per partes dostaneme

$$-\frac{1}{\Gamma(n+1)} \int_0^\infty dx x^n \frac{d}{dx} \frac{1}{\exp(x-y)-1} = \frac{1}{\Gamma(n+1)} \left\{ \underbrace{\left[ -\frac{x^n}{\exp(x-y)-1} \right]_0^\infty}_0 + \int_0^\infty dx \frac{n \cdot x^{n-1}}{\exp(x-y)-1} \right\}.$$

Dále víme, že  $\Gamma(n+1) = n\Gamma(n)$ . Potom dostaneme

$$\frac{dB_{n+1}(y)}{dy} \frac{d}{dy} = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dx \frac{x^{n-1}}{\exp(x-y)-1} = B_n(y). \quad (181)$$

Vztah pro fermiony lze dokázat analogicky.

**64.** Ze vztahu

$$\Omega = -k_B T \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} B_{\frac{5}{2}} \left( \frac{\mu}{k_B T} \right), \quad (182)$$

platného pro nerelativistický ideální bosonový plyn spočítejte počet částic  $N$  a odvoďte vztah pro chemický potenciál v rámci klasické limity.

**Řešení:**

Počet částic je dán vztahem

$$N = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V},$$

kam dosadíme vztah (182), potom dostaneme

$$N = -k_B T \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} \frac{\partial}{\partial \mu} B_{\frac{5}{2}} \left( \frac{\mu}{k_B T} \right).$$

Z předchozího příkladu víme, že

$$\frac{dB_{n+1}(y)}{dy} = B_n(y),$$

odkud

$$\frac{dB_{n+1}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)}{d\mu} = \frac{1}{k_B T} B_n\left(\frac{\mu}{k_B T}\right).$$

Počet částic nám pak vyjde

$$N = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} B_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right). \quad (183)$$

**65.** Spočtete  $c_V$  nerelativistického fermionového plynu a ověřte platnost klasické limity pro  $c_V/N$ .

**Řešení:**

Při výpočtu využijeme znalost vnitřní energie fermionového plynu v klasickém případě

$$E = \frac{3}{2} \frac{gV}{\lambda_T^3} k_B T F_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right), \quad (184)$$

a vztah pro počet částic

$$N = \frac{gV}{\lambda_T^3} F_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right), \quad (185)$$

kde

$$\lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}. \quad (186)$$

Energii rozšíříme pomocí výrazu udávající počet částic  $N/N(T, \mu)$ , dostaneme

$$E = \frac{3}{2} N k_B T \frac{F_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)}{F_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)},$$

Zavedeme značení

$$F_n\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) = F_n.$$

Tepelnou kapacitu počítáme podle známého vzorce

$$c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{3}{2} N k_B \frac{F_{\frac{5}{2}}}{F_{\frac{3}{2}}} + \frac{3}{2} N k_B T \frac{\frac{\partial F_{\frac{5}{2}}}{\partial T} F_{\frac{3}{2}} - F_{\frac{5}{2}} \frac{\partial F_{\frac{3}{2}}}{\partial T}}{\left(F_{\frac{3}{2}}\right)^2},$$

derivace funkce  $F_n$  podle  $T$  vypadá následovně

$$\left(\frac{\partial F_n}{\partial T}\right)_{V,T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{k_B T}\right) F'_n = \left[ \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N} \frac{1}{k_B T} - \frac{\mu}{k_B T^2} \right] F_{n-1}.$$

Dosadíme do vztahu pro  $c_V$  a obdržíme

$$c_V = \frac{3}{2}Nk_B \frac{F_{\frac{5}{2}}}{F_{\frac{3}{2}}} + \frac{3}{2}N \left[ \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N} - \frac{\mu}{T} \right] \left[ 1 - \frac{F_{\frac{5}{2}}F_{\frac{1}{2}}}{\left(F_{\frac{3}{2}}\right)^2} \right].$$

Pro další výpočet využijeme faktu, že celkový počet částic nezávisí na teplotě, tedy

$$\left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2}F_{\frac{3}{2}} + \left[ \frac{1}{k_B} \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N} - \frac{\mu}{k_B T} \right] F_{\frac{1}{2}} = 0.$$

Odtud vyjádříme parciální derivaci chemického potenciálu podle teploty

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{\mu}{T} - \frac{3}{2}k_B \frac{F_{\frac{3}{2}}}{F_{\frac{1}{2}}}. \quad (187)$$

Po dosazení do  $c_V$  dostaneme

$$c_V = \frac{3}{2}N \left[ 1 - \frac{F_{\frac{5}{2}}F_{\frac{1}{2}}}{\left(F_{\frac{3}{2}}\right)^2} \right] \left( -\frac{3}{2}k_B \frac{F_{\frac{3}{2}}}{F_{\frac{1}{2}}} \right) + \frac{3}{2}Nk_B \frac{F_{\frac{5}{2}}}{F_{\frac{3}{2}}} = \frac{3}{2}Nk_B \left\{ \frac{F_{\frac{5}{2}}}{F_{\frac{3}{2}}} - \frac{3}{2}N \frac{F_{\frac{3}{2}}}{F_{\frac{1}{2}}} \left[ 1 - \frac{F_{\frac{5}{2}}F_{\frac{1}{2}}}{\left(F_{\frac{3}{2}}\right)^2} \right] \right\}.$$

V kladickém případě můžeme funkci  $F_n$  aproximovat

$$F_n \approx \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right), \quad (188)$$

potom jsou všechny podíly funkcí  $F$  rovny jedné a dostaneme známý vztah pro tepelnou kapacitu

$$c_V \approx \frac{3}{2}Nk_B. \quad (189)$$

*Jiný způsob řešení:* Nejprve pomocí termodynamiky spočítáme, čemu je rovno  $c_{V,\mu}$ . Víme, že

$$c_{V,\mu} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,\mu},$$

entropii zavedeme jako  $S = S(N(\mu, V, T), V, T)$ , potom

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,\mu} = T \left( \frac{\partial S(N(\mu, V, T), V, T)}{\partial T} \right)_{V,\mu} = T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,\mu} \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V,\mu} + T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}.$$

Využijeme Maxwellovy relace plynoucí ze vztahu pro volnou energii

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN,$$

odkud

$$\left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,T} = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N,V}.$$

Za předpokladu, že při konstantním objemu se počet částic nemění, tj.

$$dN = \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} + \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\mu,V} = 0,$$

dostaneme vztah

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N,V} = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\mu,V}.$$

Spočítané parciální derivace dosadíme do výrazu pro  $c_{V,\mu}$

$$c_{V,\mu} = T \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}^{-1} \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\mu,V}^2 + T \underbrace{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}}_{c_{V,N}}.$$

Pro tepelnou kapacitu potom dostaneme vztah

$$c_{V,N} = c_{V,\mu} - T \frac{\left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\mu,V}^2}{\left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}}. \quad (190)$$

V tomto kroku skončíme s termodynamikou a využijeme výsledků statistické fyziky. Stačí „jen“ dosadit příslušné veličiny pro klasický fermionový plyn. pro nerelativistický fermionový plyn. Termodynamický potenciál takového systému částic je roven

$$\Omega = -\frac{gV}{\lambda_T^3} k_B T F_{\frac{5}{2}} \left( \frac{\mu}{k_B T} \right). \quad (191)$$

Z (191) zjistíme entropii plynu

$$S = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V,\mu} = \frac{-gV k_B}{\lambda_T^3} \left( \frac{5}{2} F_{\frac{5}{2}} - \frac{\mu}{k_B T} F_{\frac{3}{2}} \right).$$

Z entropie pak snadno zjistíme tepelnou kapacitu  $c_{V,\mu}$

$$c_{V,\mu} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,\mu} = -\frac{gV k_B}{\lambda_T^3} \left( \frac{15}{4} F_{\frac{5}{2}} - 3 \frac{\mu}{k_B T} F_{\frac{3}{2}} + \frac{\mu^2}{k_B^2 T^2} F_{\frac{1}{2}} \right).$$

Z (185) spočítáme parciální derivaci

$$\left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V,\mu} = \frac{gV}{\lambda_T^3} \left( \frac{3}{2T} F_{\frac{3}{2}} - \frac{\mu}{k_B T^2} F_{\frac{1}{2}} \right).$$

A na závěr

$$\left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V,T} = \frac{gV}{\lambda_T^3} \frac{1}{k_B T} F_{\frac{1}{2}}.$$

Všechno dosadíme zpět do (190), obdržíme

$$c_{V,N} = \frac{gV k_B}{\lambda_T^3} \left[ \left( \frac{15}{4} F_{\frac{5}{2}} - 3 \frac{\mu}{k_B T} F_{\frac{3}{2}} + \frac{\mu^2}{k_B^2 T^2} F_{\frac{1}{2}} \right) - T^2 \left( \frac{9}{4T^2} \frac{F_{\frac{3}{2}}^2}{F_{\frac{1}{2}}} - \frac{3\mu}{k_B T^3} F_{\frac{3}{2}} + \frac{\mu^2}{k_B^2 T^4} F_{\frac{1}{2}} \right) \right],$$

Celý výraz podělíme  $k_B N$ , na pravé straně dosadíme (185)

$$\frac{c_{V,N}}{k_B N} = \frac{15}{4} \frac{F_{\frac{5}{2}}}{F_{\frac{3}{2}}} - 3 \frac{\mu}{k_B T} + \frac{\mu^2}{k_B^2 T^2} \frac{F_{\frac{1}{2}}}{F_{\frac{3}{2}}} - \frac{9}{4} \frac{F_{\frac{3}{2}}}{F_{\frac{1}{2}}} + \frac{3\mu}{k_B T} - \frac{\mu^2}{k_B^2 T^2} \frac{F_{\frac{1}{2}}}{F_{\frac{3}{2}}}.$$

V kladickém případě můžeme opět funkci  $F_n$  aproximovat výrazem (188), potom

$$\frac{c_{V,N}}{k_B N} = \frac{15}{4} - 3 \frac{\mu}{k_B T} + \frac{\mu^2}{k_B^2 T^2} - \frac{9}{4} + 3 \frac{\mu}{k_B T} - \frac{\mu^2}{k_B^2 T^2}.$$

Dostáváme se do nejlepší části výpočtu, jediný nenulový člen bude  $3/2$ , ostatní zmizí, potom máme výsledek

$$\frac{c_{V,N}}{k_B N} = \frac{3}{2}, \quad (192)$$

což je stejný výsledek, jako v předchozím případě.