Cvičení z termodynamiky a statistické fyziky

autoři: Jakub Fišák a další

1. Nechť' $F(x,y) = x \cdot e^{x^2+y^2}$. Spočtěte (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) $\frac{\partial\left(x\cdot e^{x^2+y^2}\right)}{\partial x} = \exp\left(x^2+y^2\right) + 2x^2\exp\left(x^2+y^2\right) = \exp\left(x^2+y^2\right)\left(1+2x^2\right)$,
(b) $\frac{\partial\left(x\cdot e^{x^2+y^2}\right)}{\partial y} = 2xy\exp\left(x^2+y^2\right)$,
(c) $\frac{\partial^2\left(x\cdot e^{x^2+y^2}\right)}{\partial x^2} = 4x\exp\left(x^2+y^2\right)+\left(1+2x^2\right)2x\exp\left(x^2+y^2\right) = \exp\left(x^2+y^2\right)\left(4x+2x+4x^3\right) = \exp\left(x^2+y^2\right)\left(6x+4x^3\right) = 2x\left(3+2x^2\right)\exp\left(x^2+y^2\right)$
(d) $\frac{\partial^2\left(x\cdot e^{x^2+y^2}\right)}{\partial x \partial y} = 2y\left(1+2x^2\right)\exp\left(x^2+y^2\right)$,
(e) $\frac{\partial^2\left(x\cdot e^2+y^2\right)}{\partial y \partial x} = 2y\exp\left(x^2+y^2\right) + 4x^2y\exp\left(x^2+y^2\right) = 2y\exp\left(x^2+y^2\right)\left(1+2x^2\right)$,
(f) $\frac{\partial^2\left(x\cdot e^{x^2+y^2}\right)}{\partial y^2} = 2x\exp\left(x^2+y^2\right) + 4xy^2\exp\left(x^2+y^2\right) = 2x\exp\left(x^2+y^2\right)\left(1+y^2\right)$.

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

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

(b) pro každou uzavřenou integrační cestu.

Řešení:

(a) Za splněného předpokladu

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

jelikož platí záměnnost druhých derivací:

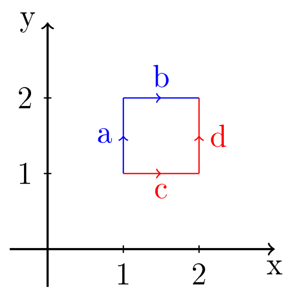
$$\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial F}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{\partial B(x,y)}{\partial x} = \frac{\partial A(x,y)}{\partial y}$$

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

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



Obrázek 1: Znázornění kruhového děje k úloze 3.

Spočítáme levou stranu

$$\oint_{\mathscr{C}} \mathrm{d}F = \oint_{\mathscr{C}} \left(\mathrm{d}x \frac{\partial F}{\partial x} + \mathrm{d}y \frac{\partial F}{\partial y} \right) = \int_{\mathscr{S}(\partial \mathscr{S} = \mathscr{C})} \mathrm{d} \left(\mathrm{d}x \frac{\partial F}{\partial x} + \mathrm{d}y \frac{\partial F}{\partial y} \right) = \int_{\mathscr{S}(\partial \mathscr{S} = \mathscr{C})} \mathrm{d}(\mathrm{d}F) = 0,$$

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

Alternativní řešení: parametrizujeme integrační cestu

$$\oint \mathrm{d}\omega = \int_{s_0}^{s_1} \left(\frac{\partial F}{\partial x}(x(s), y(s)) \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}s} \mathrm{d}s + \frac{\partial F}{\partial y}(x(s), y(s)) \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}s} \mathrm{d}s \right) =$$

$$\int_{s_0}^{s_1} \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}s} \mathrm{d}s = F(x(s_1), y(s_1)) - F(x(s_0), y(s_0)) = 0.$$

3. Buď' $\mathrm{d}\omega_1 = (x^2 - y)\,\mathrm{d}x + x\ \mathrm{d}y$. Je to úplný diferenciál, je $\mathrm{d}\omega_2 = \mathrm{d}\omega_1/x^2$ úplný diferenciál? Vypočtěte integrál $\int \mathrm{d}\omega$ mezi body $(1,1)$ a $(2,2)$ podél přímek $(1,1) \to (1,2) \to (2,2)$ a $(1,1) \to (2,1) \to (2,2)$.

Řešení:

Jelikož derivace členu u$\mathrm{d}x$ 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

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

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

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

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

Můžeme tedy spočítat příslušné integrály:

$$\int_{\mathscr{C}_1} \mathrm{d}\omega_1 = \int_1^2 \mathrm{d}t = 1$$

nebot' $\mathrm{d}x = 0$. Druhá část:

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

Výsledek je tedy roven

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

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

4. Je $\mathrm{d}\omega = p\ \mathrm{d}V + V\ \mathrm{d}p$ úplný diferenciál? Pokud ano, určete funkci F jejímž úplným diferenciálem je $\mathrm{d}\omega$. Spočtěte integrál $\int \mathrm{d}\omega$ mezi body (V_1, p_1) a (V_2, p_2) podél přímek $(V_1, p_1) \to (V_1, p_2) \to (V_2, p_2)$ a $(V_1, p_1) \to (V_2, p_1) \to (V_2, p_2)$.

Řešení:

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

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

potom

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

derivace této funkce podle tlaku je rovna V, odtud

$$\frac{\partial F}{\partial p} = V = V + \frac{\mathrm{d}g(p)}{\mathrm{d}p}$$

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

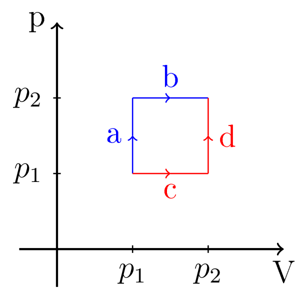
$$F(p, V) = pV + \text{ konst}$$

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 $\mathrm{d}Q = c\ \mathrm{d}T + R\frac{T}{V}\ \mathrm{d}V$ úplný diferenciál? Spočtěte integrál $\int \mathrm{d}\omega$ mezi body (V_1, T_1) a (V_2, T_2) podél přímek $(V_1, T_1) \to (V_1, T_2) \to (V_2, T_2)$ a $(V_1, T_1) \to (V_2, T_1) \to (V_2, T_2)$. Jakou funkcí $f(V, T)$ musíme $\mathrm{d}Q$ vynásobit, aby součin $f\ \mathrm{d}Q$ byl úplným diferenciálem? Určete funkci S pro níž $\mathrm{d}S = f\ \mathrm{d}Q.c$ 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 $RT_2 \ln\frac{V_2}{V_1} + c\left(T_2 - T_1\right)$ a po červené integrační cestě: $RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} + c\left(T_2 - T_1\right)$.



Obrázek 2: Znázornění kruhového děje k úloze 4.

Následuje mírně složitější část. Musíme najít takovou funkci $f(T,V)$, aby byla splněna podmínka
$$\frac{\partial(f(T,V)c)}{\partial V}=\frac{\partial\left(f(T,V)R\frac{T}{V}\right)}{\partial T}$$
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

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

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

a

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

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:

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}=\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}+\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}=0$$

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}y}=\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}+\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}=0$$

z každé rovnice vyjádříme člen neobsahující f :

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

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 $(x, y, z) \to (u, v, w)$ 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 $z \to w$

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

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

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V^{-1}$$

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

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

Řešení:

Podívejme se tedy postupně na jednotlivé rovnice:

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

8. Stavová rovnice ideálního plynu může být zapsána jako

- $pV = NkT$,
- $pV = n_1 RT$,
- $p = \frac{\rho kT}{\mu}$,
- $p = nkT$,

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

Řešení:

Rozměry jednotlivých konstant určíme z příslušných stavových rovnic

$$[k] = \frac{[p][V]}{[N][T]} = \frac{\mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-2}\cdot\mathrm{m}^3}{\mathrm{K}} = \mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}^2\cdot\mathrm{s}^{-2}$$
$$[R] = \frac{[p][V]}{[n_1]\,[T]} = \frac{\mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-2}\cdot\mathrm{m}^3}{\mathrm{mol}\cdot\mathrm{K}} = \mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}^2\cdot\mathrm{s}^{-2}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$$

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

$$pV = N\frac{N_\mathrm{A}}{N_\mathrm{A}}kT$$

jelikož je $N_\mathrm{A}k = R$ - molární plynová konstanta a $N/N_\mathrm{A} = n$, dostáváme hledanou druhou rovnici

$$pV = nRT$$

Pro odvození třetí rovnice vyjděme opět z první rovnice. Předpokládejme, že známe střední molekulovou hmotnost μ, se kterou rozširíime 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

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

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

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 srovnejte 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

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

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

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

Nyní se zaměřme 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. Spočtěte 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

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \mathrm{d}V p = \int_{V_1}^{V_2} \mathrm{d}V \frac{p_1 V_1^\kappa}{V^\kappa} = p_1 V_1^\kappa \frac{V^{1-\kappa}}{1-\kappa}\Bigg|_{V_1}^{V_2} = \frac{p_1 V_1^\kappa}{1-\kappa}\left(V_2^{1-\kappa} - V_1^{1-\kappa}\right)$$
$$= \frac{p_1 V_1}{1-\kappa}\left[\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\kappa} - 1\right]$$

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

$$(1-\kappa) p^{-\kappa} R^\kappa T^\kappa \mathrm{d}p = p^{1-\kappa} R^\kappa \kappa T^{\kappa-1} \, \mathrm{d}T = 0$$

něco se tu pokrátí a rovnice se pak zjednoduší na

$$(1-\kappa)\mathrm{d}p + \frac{p\kappa}{T} \, \mathrm{d}T = 0 \tag{5}$$

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)

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{v}}{\mathrm{d}t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v} = -\frac{\nabla p}{\rho} - g \tag{6}$$

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

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

což můžeme přepsat na

$$\mathrm{d}p = -\rho g \, \mathrm{d}h$$

a dosadit do (5)

$$-\rho g\frac{\kappa-1}{\kappa}\frac{\mathrm{d}h}{p}=\frac{\mathrm{d}T}{T}=\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}h}\ \mathrm{d}h$$

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

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

potom

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}h}=-\frac{\mu g}{k}\frac{\kappa-1}{\kappa}$$

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

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}h}\approx 10\ \mathrm{K}\cdot\mathrm{km}^{-1}$$

13. Předpokládejme, že atmosféra planety Venuše obsahuje $k_1=96.5\%$ molekul CO_2 a $k_2=3.5\%$ molekul N_2. Ostatní složky můžeme zanedbat. Teplota atmosféry je $t=464°\mathrm{C}$ a atmosférický tlak na povrchu Venuše obsahuje $p_0=9.1\mathrm{MPa}$. Hmotnost planety je $M=4.87\cdot10^{24}$ kg a poloměr $R=6052$ km.
(a) Určete hustotu ρ_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 $V=50\ \mathrm{m}^3$. Hmotnost konstrukce je $m=100$ 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 km?

Rotaci Venuše a pokles gravitačního zrychlení při výstupu balonu zanedbejte. Teplotu atmosféry do výšky 1 km považujte za konstantní. Molární hmotnosti obou hlavních složek atmosféry Venuše jsou $M_{\mathrm{m}}(\mathrm{CO_2})=44.0\cdot10^{-3}\ \mathrm{kg}\cdot\mathrm{mol}^{-1}, M_{\mathrm{m}}(\mathrm{N_2})=28.0\cdot10^{-3}\ \mathrm{kg}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$.

Řešení:

(a) Hustotu atmosféry určíme pomocí stavové rovnice ve tvaru

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

kde μ je střední molekulová hmotnost, kterou spočítáme pomocí vzorce

$$\mu=\frac{k_1M_{\mathrm{m}_1}+k_2M_{\mathrm{m}_2}}{N_{\mathrm{A}}}=7.21\times10^{-24}\ \mathrm{kg}$$

Hustota atmosféry je potom rovna

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

Velikost gravitačního zrychlení spočítáme přímým dosazením do vzorce

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

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

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

z této rovnice snadno vyjádříme teplotu ve tvaru

$$T \geq \frac{T_{\mathrm{atm}}}{1 - \frac{m k_{\mathrm{B}} T_{atm.}}{V \mu_p}} = 760.73 \mathrm{~K}$$

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

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

řešení této rovnice je ve tvaru

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

resp. hustota (dosazení do stavové rovnice)

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

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

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

odkud dostaneme

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

Podmínka pro teplotu potom je

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

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

Řešení:

Vyjdeme z první věty termodynamické $\mathrm{d}E = \delta Q - p\ \mathrm{d}V$, ze které vyjádříme δQ

$$\delta Q = \mathrm{d}E + p\ \mathrm{d}V$$

diferenciál energie můžeme rozepsat v proměnných teploty a objemu, potom

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

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

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

Předpokládejte, že $L_x = L_y = L_z = L$. Předpokládejte, že systém jako celek je charakterizován energií systému. Jak je určen mikrostav, jak makrostav? Spočtěte 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 $E\left(L, n_x, n_y, n_z\right)$. 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

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

Potom

$$\mathrm{d}E = -\frac{\hbar^2\pi^2}{mL^3}n_x^2\ \mathrm{d}x$$

Jelikož je v platnosti relace $\mathrm{d}E = -\mathbf{F} \cdot \mathrm{d}\mathbf{r}$, 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:

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

a energie

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

16. Odvoďte 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 rozpínavosti $\beta := \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ 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 $\delta Q/T$

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

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

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}E}{T} + \frac{p}{T}\,\mathrm{d}V \tag{7}$$

Víme, že $\mathrm{d}E$ je úplný diferenciál, který rozepíšeme v proměnných teploty a objemu

$$\mathrm{d}E = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \,\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \,\mathrm{d}V \tag{8}$$

dostaneme

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_T \,\mathrm{d}T + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right]\mathrm{d}V \tag{9}$$

Víme, že $\mathrm{d}S$ 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

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

Nyní stačí spočítat příslušné parciální derivace

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

(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 spočtěte $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\mathrm{ad}}$, $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\mathrm{T}}$.

Řešení:

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

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\mathrm{ad}} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\mathrm{T}} \frac{c_p}{c_V}$$

Řešení:

Levou stranu si rozepíšeme pomocí nové proměnné T

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

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

$$\delta Q = \mathrm{d}E + p\ \mathrm{d}V \tag{12}$$

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

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

Nyní rozepíšeme objem jako funkci tlaku a teploty

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\ \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\ \mathrm{d}p$$

Jelikož chceme vyjádřit tepelnou kapacitu za konstantního tlaku, položíme $\mathrm{d}p = 0$. Navíc platí

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

Dosadíme do vztahu pro δQ

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

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

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

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

$$0 = \mathrm{d}E + p\ \mathrm{d}V$$

$\mathrm{d}E$ klasicky rozepíšeme v proměnných objemu a teploty. Využijeme první odvozený vzorec pro derivaci energie podle objemu. Dostaneme

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

kde nyní $\mathrm{d}T$ rozepíšeme jako funkci objemu a entropie. Zajímají nás procesy, při kterých je entropie konstantní, a proto můžeme vzít člen s$\mathrm{d}S$ nulový

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

Odtud zřejmě dostáváme

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

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. Vypočtěte entropii ideálního plynu při $c_p =$ konst., $c_V =$ konst. Ukažte, že δQ není úplný diferenciál.

Řešení:

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

$$\mathrm{d}S = \frac{c_V}{T}\,\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\,\mathrm{d}V$$

Dosadíme derivaci platnou pro ideální plyn

$$\mathrm{d}S = \frac{c_V}{T}\,\mathrm{d}T + \frac{nR}{V}\,\mathrm{d}V$$

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. Spočtěte κ 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

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

Dosaďme 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

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

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

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

24. U fotonového plynu je hustota energie pouze funkcí teploty a tlak je dán vztahem $p = \frac{1}{3}u(T)$, kde $u(T) = E/V$. Spočtěte
(a) Funkci $u(T)$,
(b) entropii,
(c) rovnici izotermy a adiabaty.

Řešení:

(a) Výpočet funkce u provedeme dosazením stavové rovnice do

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

jelikož víme, že $E = Vu(T)$, potom

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

jejíž řěěením je

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

(b) Entropie je rovna

$$\mathrm{d}S = \frac{c_V}{T}\,\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\,\mathrm{d}V$$

ze zadání spočítáme tepelnou kapacitu

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

potom pro dS dostaneme

$$\mathrm{d}S = 4V \text{ konst. } T^2 \,\mathrm{d}T + \frac{4}{3} \text{ konst. } T^3 \,\mathrm{d}V$$

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

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

(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

$$V \cdot T^3 = \text{konst} \tag{22}$$

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

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

$$\mathrm{d}E = \delta Q + M \,\mathrm{d}\varphi. \tag{23}$$

(b) Odvoďte z definice tepelné kapacity (a první věty termodynamické) vyjádření c_M a c_φ.
(c) Najděte vztah mezi $\left(\frac{\partial M}{\partial \varphi}\right)_{\text{adiab}}$ a $\left(\frac{\partial M}{\partial \varphi}\right)_{\text{izoterm}}$.

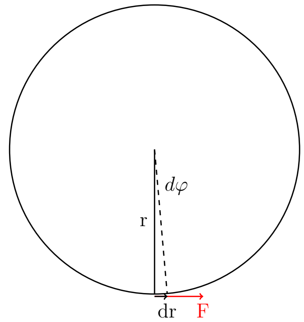
Řešení:

(a) Z vyjádření práce ve tvaru

$$\mathrm{d}W = \mathbf{F} \cdot \mathrm{d}\mathbf{r} = -\mathbf{F} \cdot (\mathbf{r} \times \mathrm{d}\varphi), \tag{24}$$

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

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



Obrázek 3: Kroucení tyče.

kde jsme použili definici momentu síly $\mathbf{M} = -\mathbf{F} \times \mathrm{d}\varphi$. 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

$$\mathrm{d}E = \delta Q + M\ \mathrm{d}\varphi \tag{25}$$

(b) c_φ vyjádříme analogicky c_V, pro $\varphi =$ konst. máme 1 VT:

$$\mathrm{d}E = \delta Q$$

odkud

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

c_M je trochu složitější, z 1VT vyjádříme δQ a $\mathrm{d}E$ rozepíšeme jako funkci teploty a úhlu:

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

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

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

dosadíme do upravené 1VT

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

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

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

parciální derivace na levé straně rovnice je definice c_M, jelikož rovnice platí pro libovolné $\mathrm{d}T$, můžeme psát

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

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

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

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 $\left(\frac{\partial T}{\partial \varphi}\right)_a d.$

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

nyní 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

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

Hledaný vzorec tedy je

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

26. (a) 1 kg vody s teplotou 0°C je přiveden do tepelného kontaktu s velkým rezervoárem s teplotou 100°C. Spočtěte změnu entropie vody, rezervoáru a celé soustavy po ustavení rovnováhy.
(b) Spočtěte změnu entropie celé soustavy, pakliže voda byla nejprve v kontaktu s rezervoárem s teplotou 50° a poté s rezervoárem s teplotou 100°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

$$\Delta S_{\mathrm{R}} = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{mc_V\,(T_1 - T_2)}{T_2} = mc_V\left(\frac{T_1}{T_2} - 1\right) = -1125.6\ \mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\mathrm{T}} = \int_{T_1}^{T_2}\mathrm{d}T\frac{mc_V\,(T_2 - T_1)}{T} = mc_V\,(T_2 - T_1)\ln(T)|_{T_1}^{T_2}$$

$$= mc_V\,(T_2 - T_1)\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 131022\ \mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}$$

celková změna entropie soustavy tedy je

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

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

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

a těleso

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

(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

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

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

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

a těleso

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

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

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

a těleso

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

celkovou změnu entropie získáme součtem změn entropií přes všechny cykly

$$\Delta S_{\mathrm{R}} = mc_V \sum_{i=1}^{N} \frac{-a}{a(i+1)-T_2} \tag{35}$$

a těleso

$$\Delta S_{\mathrm{T}} = mc_V a \sum_{i=1}^{N} \ln \frac{a(i+1)-T_2}{a-T_2} \tag{36}$$

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

$$\Delta S_{\mathrm{T}} = mc_V a \ln \frac{a(N+1)-T_2}{a-T_2} \tag{37}$$

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

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

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 ρ_0 a tlaku p_0 je možné šíření zvukových vln popsat vlnovou rovnicí

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

kde rychlost zvuku je dána vztahem $c = \sqrt{(\partial p/\partial \rho)_{\mathrm{ad}}}$ 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 $c = \sqrt{\kappa_{\mathrm{ad}}/\rho_0}$, kde adiabatická kompresibilita $\kappa_{\mathrm{ad}} := -V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\mathrm{ad}}$ Spočtěte rychlost zvuku ve vzduchu za předpokladu, že vzduch je tvořen pouze molekulami 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

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} + \rho v \frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{\partial p}{\partial x} \tag{39}$$

a rovnice kontinuity

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

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

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

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

$$v = \delta v \tag{42}$$

příslušné rozvoje dosadíme do jednotlivých rovnic, potom:
$\rho_0 \frac{\partial \delta v}{\partial t} + \delta\rho \frac{\partial \delta v}{\partial t} + \rho_0 \delta v \frac{\partial \delta v}{\partial x} + \delta\rho\delta v \frac{\partial \delta v}{\partial x} =$
$\rho_0 \frac{\partial \delta v}{\partial t} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_{\text{ad.}} \delta p \frac{\partial \delta v}{\partial t} + \rho_0 \delta v \frac{\partial \delta v}{\partial x} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_{\text{ad.}} \delta v \frac{\partial \delta v}{\partial x} = -\frac{\partial (p_0 + \delta p)}{\partial x} = \frac{\partial \delta p}{\partial x},$
v rovnici zanedbáme na levé straně druhý, třetí a čtvrtý člen, protože jsou výrazně menší než člen první, na pravé straně zbude pouze derivace fluktuace tlaku

$$\rho_0 \frac{\partial \delta v}{\partial t} = -\frac{\partial \delta p}{\partial x} \tag{43}$$

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

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

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

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

a nakonec po jednoduché úpravě dostaneme hledanou rovnici

$$\frac{\partial^2 \delta p}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 \delta p}{\partial x^2} \tag{46}$$

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

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

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

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

kam jsme dosadili stavovou rovnici ideálního plynu $p = \rho k_{\text{B}}T/\mu$. Rychlost zvuku je potom

$$c = \sqrt{\kappa\frac{k_{\text{B}}T}{\mu}} = 493.67 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \tag{48}$$

28. Ideální plyn se adiabaticky rozšiřuje z objemu V_1 do vakua. Spočtěte 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

$$\mathrm{d}S = \frac{c_V}{T}\,\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V$$

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 můžže 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 ΔT a dostaneme

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

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

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

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

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

Spočtěte 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:

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

a

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

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 dostadit $T = T' \cdot T_c$, apod.

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

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

$$\mathrm{d}E = c_V\ \mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\mathrm{d}V = c_V\ \mathrm{d}T + \frac{a}{V^2}\ \mathrm{d}V$$

odtud snadno zjistíme, že

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

Entropii určíme ze vzorce

$$\mathrm{d}S = \frac{c_V}{T}\ \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\ \mathrm{d}V = \frac{c_V}{T}\ \mathrm{d}T + \frac{R}{V-b}\ \mathrm{d}V$$

Potom

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

(b) Práci určíme dosazením stavové rovnice do

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

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

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

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

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

odtud

$$\Delta T = -\frac{T}{c_V}\frac{R}{V-b}\Delta V \tag{55}$$

31. Jouleův-Thomsonův koeficient je definován pomocí parametru

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

(a) Ukažte, že

$$\mathrm{d}H = T\ \mathrm{d}S + V\ \mathrm{d}p$$

a

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

$\alpha_p := \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 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 prípad van der Waalsova plynu.

Řešení:

(a) Jelikož je $H = H(S,p)$, je logické, že Legendrovou transformací dostaneme $\mathrm{d}H = T\ \mathrm{d}S + V\ \mathrm{d}p$. Z tohoto vzorce také víme, že

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

Začneme upravovat výraz pro λ, do kterého dosadíme zadané α_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

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

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

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

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

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

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p =$$

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

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

(c) pro ideální plyn známe stavovou rovnici $pV = nRT$. Využijeme proto výraz pro λ z předchozího podúkolu. Pokud má být λ 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:

$$C_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = C_p \cdot \left[\frac{RT}{(V-b)^2 - \frac{2a}{V^3}}\right] =$$

$$-C_p \frac{1}{V-b}\left[\frac{RT}{V-b} - \frac{2a(V-b)}{V^3}\right] = -C_p \frac{1}{V-b}\left[\frac{RT}{V-b} - \frac{2a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}\right] =$$

$$-C_p \frac{1}{V-b}\left(p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}\right)$$

Analogicky upravíme čitatel

$$\frac{RT}{V-b} - \frac{V}{V-b}\left(p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}\right) = \frac{1}{V-b}\ RT - V\left(p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}\right)\Bigg] =$$

$$\frac{1}{V-b}\left[\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) - pv + \frac{a}{V^2} - \frac{2ab}{V^3}\right] = \frac{1}{V-b}\left(-bp - \frac{3ab}{V^2} + \frac{2a}{V}\right) =$$

$$-\frac{1}{V-b}\left(bp + \frac{3ab}{V^2} - \frac{2a}{V}\right)$$

Ve zlomku se podělí faktory $-1/(V-b)$, a získáme tak hledaný vzorec.
(e) Z podmínky, že čitatel musí být roven nule spočítáme rovnici

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

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

Řešení:

- tlak: z rovnice pro volnou energii

$$\mathrm{d}F = -S\ \mathrm{d}T - p\ \mathrm{d}V$$

snadno zjistíme, že

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

- entropie: analogicky k předchozímu bodu:

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

- vnitřní energii spočítáme z volné energie snadno:

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