

Dodatkové příklady k předmětu “Termika a Molekulová Fyzika”

Dr. Petr Jizba

II. princip termodamický a jeho aplikace

Pfaffovy formy a exaktní diferenciály

Příklad 1: Určete která z následujících 1-forem je exaktním diferenciálem:

(a) $(3x + 2)y dx + x(x + 1) dy$

(b) $y \tan x dx + x \tan y dy$

(c) $y^2(\ln x + 1) dx + 2xy \ln x dy$

(d) $y^2(\ln x + 1) dy + 2xy \ln x dx$

(e) $\frac{x}{x^2 + y^2} dy - \frac{y}{x^2 + y^2} dx$

Příklad 2: Dokažte, že 1-forma

$$\omega_2 = x^2 dy - (y^2 + xy) dx$$

není exaktní (diferenciál), ale $dg = (xy^2)^{-1}\omega_2$ již je.

Příklad 3:

Příklad 4: (cyklická relace pro parciální derivace) Dokažte, že mezi libovolnými třemi závislými proměnnými x, y, z platí vztah: Dokažte, že 1-forma

$$\omega_2 = y(1 + x - x^2) dx + x(x + 1) dy$$

není exaktním diferenciálem. Nalezněte diferenciální rovnici kterou funkce $g(x)$ musí splňovat aby $d\phi = g(x)\omega_2$ byl exaktním diferenciálem. Presvěčte se, že $g(x) = e^{-x}$ je řešením této rovnice a určete tvar funkce $\phi(x, y)$.

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -1,$$

Předchozí rovnost platí vždy když není některá z derivací nulová.

Hint: Může se vám hodit fakt, že

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

V případě, že vztah použijete dokažte jej.

Příklad 5: Jedna z možných stavových rovnic pro neideální plyn (Dietericiho rovnice) má tvar

$$pV = R\Theta \exp\left(-\frac{\alpha}{VR\Theta}\right),$$

kde α je konstanta a R je plynová konstanta. Spočítejte výrazy

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\Theta, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial \Theta}{\partial p}\right)_V,$$

a ukažte, že jejich součin je opravdu -1 .

Termodynamické potenciály a Maxwellovy vztahy

Příklad 6: Dokažte, že

$$\left(\frac{\partial \Theta}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad \text{a} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_\Theta = \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta}\right)_V.$$

O správnosti výsledku se také přesvědčte použitím Maxwellova magického čtverce.

Příklad 7a: S použitím Maxwellových vztahů dokažte, že

$$C_V = -\Theta \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \Theta^2}\right)_V, \quad C_p = -\Theta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \Theta^2}\right)_p.$$

Zde F je Helmholtzova volná energie a G je Gibbsova volná energie (Gibbsův potenciál).

Příklad 7b: S použitím Maxwellových vztahů dokažte, že

$$U = -\Theta^2 \left(\frac{\partial(F/\Theta)}{\partial \Theta}\right)_V \quad \text{a} \quad H = -\Theta^2 \left(\frac{\partial(G/\Theta)}{\partial \Theta}\right)_p$$

Zde U je vnitřní energie, F je Helmholtzova volná energie, H je entalpie a G je Gibbsova volná energie.

Příklad 8: Pro jistý termodynamický systém se experimentálně zjistilo, že jeho Gibbsova volná energie má následující funkční závislost (platí pro 1 mol):

$$G(p, \Theta) = R\Theta \ln \left[\frac{\alpha p}{(R\Theta)^{5/2}} \right],$$

(α a R jsou konstanty). Dokažte, že $C_p = \frac{5}{2}R$.

Hint: Může se vám hodit fakt, že

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial \Theta}\right)_p.$$

Termodynamika nechemických systémů + Van der Waalsův plyn

Příklad 9: Van der Waalsův plyn je popsán stavovou rovnicí (pro 1 mol)

$$p = \frac{R\Theta}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

kde a a b jsou konstanty. V limitě $V \rightarrow \infty$ (limita ideálního plynu) má vnitřní energie U tvar $U = C_V \Theta$ (plus nepodstatná konstanta). Nalezněte explicitní tvar pro $U(V, \Theta)$.

Hint: Může se vám hodit “* * *” relace:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\Theta = \Theta \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta}\right)_V - p.$$

Příklad 10: Dokažte, že pro Van der Waalsův plyn C_V nezávisí na V . Jakou podmínku musí splňovat p aby tento výsledek platil i v jiných chemických systémech?

Hint: Může se vám hodit “* * *” relace a fakt, že výraz

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_\Theta = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta}\right)_V\right)_\Theta$$

má být roven nule.

Příklad 11: Určete zobecněný Mayerův vztah pro 1 mol Van der Waalsova plynu.

Hint: Může se vám hodit vztah odvozený na cvičení

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\Theta + p \right]_\Theta \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta}\right)_p = \Theta \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta}\right)_p,$$

a cyklická relace pro parciální derivace (viz příklad 4).

Příklad 12: Určete druhý a třetí viriálový koeficient pro Van der Waalsův plyn.

Příklad 13: Termodynamika klasického paramagnetického systému je dána stavovými proměnnými \mathbf{M} (vektor magnetizace), \mathbf{H} (vektor intenzity magnetického pole) a Θ . Stavová rovnice je dána Curieovým zákonem (při teplotách $\sim 10^2 - 10^3 \text{K}$ a malých $|\mathbf{H}|$)

$$\mathbf{M} = C \frac{\mathbf{H}}{\Theta}, \quad \text{kde } C \text{ je Curieova konstanta.}$$

Předpokládejte, že vnitřní energie $U = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}$ a infinitesimální změna práce kterou systém vykoná na svém okolí při infinitesimální změně $d\mathbf{H}$ je $\delta W = \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H}$. V následujících výrazech doplňte chybějící informace.

$$(a) \delta Q = (?) d\mathbf{M} + (?) d\mathbf{H}$$

$$(a) dS = (?) d\mathbf{M} + (?) d\mathbf{H}$$

$$(a) S(\mathbf{M}, \mathbf{H}) = ?.$$

Příklad 14: Pro magnetické materiály (magnetika) lze I. princip termodynamický formulovat ve tvaru

$$\Theta dS = dU - \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M},$$

(pro jednoduchost neuvažujeme případnou mechanickou práci). Zde \mathbf{H} je vektor intenzity magnetického pole a \mathbf{M} je vektor magnetizace. Dokažte, že

$$\left(\frac{\partial M_i}{\partial \Theta}\right)_\mathbf{H} = \left(\frac{\partial S}{\partial H_i}\right)_{\Theta, H_k, k \neq i}.$$

Hint: K odvození se vám může hodit magnetický termodynamický potenciál: $\Psi = U - \Theta S - \mathbf{H} \cdot \mathbf{M}$.

Příklad 15: Uvažujte předchozí příklad a předpokládejte, že jak \mathbf{M} tak i \mathbf{H} mají pouze z -tovou složku nenulovou. V takovém případě $\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} \mapsto HdM$, kde $M \equiv M_z$ a $H \equiv H_z$. Pro specifický typ magnetické soli se experimentálně zjistila následující závislost

$$M(H, \Theta) = M_0 \left[1 - \exp\left(-\alpha \frac{H}{\Theta}\right) \right],$$

(α je materiálová konstanta). Dokažte, že zvýší-li se izotermicky H z $H_0 = 0$ do H_1 (H_1 je takové pole při němž M dosáhne hodnoty $\frac{3}{4}M_0$) potom se entropie soli sníží o hodnotu

$$\frac{M_0}{4\alpha}(3 - \ln 4).$$

Příklad 16: Uvažujte opět paramagnetikum kde \mathbf{M} a \mathbf{H} mají pouze nenulové z -tové složky. Dokažte, že pro tepelnou kapacitu C_H při konstantním H a pro tepelnou kapacitu C_M při konstantním M platí:

$$C_M = \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta}\right)_M, \quad C_H = \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta}\right)_M + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_\Theta - H\right] \left(\frac{\partial M}{\partial \Theta}\right)_H.$$

Použijte dále I. zákon termodynamický; $\Theta dS(M, \Theta) = dU(M, \Theta) - H(M, \Theta)dM$ a podmínku integrability pro entropii spolu s Curieovým zákonem a ukažte, že

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_\Theta = 0.$$

Tato relace je přímočarou analogií obdobného tvrzení pro ideální plyn (tj., U nezávisí na V). Použijte tyto výsledky k tomu aby jste dokázali zobecněný Mayerův vztah

$$C_H - C_M = \frac{CH^2}{\Theta^2} = \frac{M^2}{C}.$$

(C je Curieova constanta). Všimněte si, že řadu výsledků které jsme obdrželi pro chemické systémy lze v magnetikách často získat formální záměnou $p \mapsto -H$ a $V \mapsto M$.

Příklad 17: Diskutujte předchozí výsledky pro dielektrika, tj, určete $C_E - C_P$. Pro dielektrika I. princip termodynamický má tvar: $\Theta dS = dU - EdP$ (E je intenzita el. pole a P je polarizace). Stavová rovnice (Curieův zákon) má tvar: $P = \tilde{C}E/\Theta$ (\tilde{C} je Curieova konstanta).

Příklad 18: Z experimentu je známo, že jestliže je pryžový proužek adiabaticky natažen jeho teplota se zvýší.

(a) Jestliže, se pryžový proužek natáhne izotermicky, zvýší se jeho entropie, sníží a nebo zůstane nezměněná?

(b) Jestliže, se pryžový proužek natáhne adiabaticky, zvýší se jeho vnitřní energie, sníží a nebo zůstane nezměněná?

Pokuste se interpretovat získaná chování.

Hint: Může se vám hodit, že pro pryž platí $\delta W = -kxdx$ (pokud natahování je ve směru osy x , konstanta k se nazývá koeficient elasticity). Případné Maxwellovy relace se dají odvodit analogickým způsobem jako v chemických systémech.

III. princip termodamický a jeho aplikace

Příklad 19: Dokažte, že koeficient izobarické roztažnosti β_p a koeficient izochorické rozpínivosti γ_V jsou rovny nule při $\Theta \rightarrow 0$. Diskutujte tyto výsledky.

Hint: Pro β_p se se vám mohou hodit vztahy (platné pro 1 mol)

$$C_p = \Theta \left(\frac{\partial S}{\partial \Theta} \right)_p, \quad \text{a Maxwellův vztah} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_\Theta = - \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p.$$

Podobně pro γ_V se vám mohou hodit vztahy (platné pro 1 mol)

$$C_V = \Theta \left(\frac{\partial S}{\partial \Theta} \right)_V, \quad \text{a Maxwellův vztah} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_\Theta = - \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_V.$$

Příklad 20: Dokažte, že Curieho zákon pro magnetika neplatí při $\Theta \rightarrow 0$.

Hint: C.z. tvrdí, že pro homogenní, izotropní magnetika je susceptibilita $\chi = C/\Theta$ (C je Curieho constanta). Dokažte např., že $(\partial\chi/\partial\Theta)_{\mathbf{B}}|_{\Theta \rightarrow 0} = 0$.