

Sada příkladů do termodynamiky a statistické fyziky

prof. Igor Jex, Hynek Lavička, Jaroslav Novotný

June 8, 2006

1 Hustota pravděpodobnosti, fázový prostor, fázový objem

Příklad 1.1

Uvažujme pohyb částice po jednorozměrné mřížce s mřížkovou konstantou a (vzdálenost dvou uzlů). Částice může během jednoho skoku přeskočit pouze na sousední uzel a to s pravděpodobností p doprava a s pravděpodobností $q = 1 - p$ doleva. Předpokládejme, že se částice nachází na počátku pohybu v počátku a definujme pozorovatelnou polohy $m = n_1 - n_2$, kde n_1 (resp. n_2) je celkový počet skoků doprava (resp. doleva). Spočítejte střední hodnotu \overline{m} , $\overline{m^2}$, $\overline{m^3}$ a $\overline{m^4}$ po N skocích.

Příklad 1.2

Dva opilci vycházejí ve stejný okamžik z hospody. Předpokládejme, že je jejich pohyb jednodimenzionální a oba dělají se stejnou pravděpodobností $\frac{1}{2}$ krok doleva a doprava. Jaká je pravděpodobnost, že po N krocích budou na stejném místě? (Náročnější varianta: jak se změní výsledek, připustíme-li, že v každém kroku, může opilec zůstat stát na místě? To znamená s pravděpodobností $\frac{1}{3}$ mohou v každém kroku jít doleva, doprava nebo zůstat stát.)

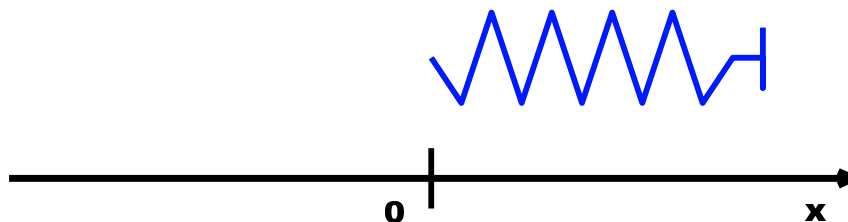
Příklad 1.3

Částice se pohybuje po ose x , tak že každý její krok je co do velikosti náhodný z intervalu $(1 - b, 1 + b)$ (kde $0 \leq b \leq 1$). Najděte \overline{x} a $\overline{(x - \overline{x})^2}$ pro N kroků.

Příklad 1.4

Uvažujme klasický harmonický oscilátor s hmotou m , konstantou tuhosti k . Předpokládejme dále, že se pohybuje po ose x s rovnovážnou polohou v

počátku a s energií E . Vypočtete hustotu pravděpodobnosti $p(x)$ ($p(x)dx$ je pravděpodobnost, že hmotu najdu v intervalu $\langle x - \frac{dx}{2}, x + \frac{dx}{2} \rangle$).



Příklad 1.5

- Spočtete objem jednotkové N rozměrné koule.
- Kolik z tohoto objemu tvoří slupka tlustá 1% poloměru pro $N = 2, 10, 100, 1000$.

Příklad 1.6

Mějme N nezávislých klasických harmonických oscilátorů s hmotou m_i a úhlovou rychlostí ω_i , kde $i \in \tilde{N}$. Nechť jejich maximální energie je E .

- Napište Hamiltonián takového systému.
- Vypočtete fázový objem této soustavy.
- Prochází-li systém při dynamickém vývoji svůj fázový prostor rovnoměrně (tj. je-li systém ergodický) a je-li N velké, co lze říci o časové střední hodnotě energie?

2 Termodynamika

2.1 Identity

Příklad 2.1

Dokažte platnost vztahu

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

Příklad 2.2

Dokažte platnost vztahu

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2$$

Příklad 2.3

Dokažte platnost vztahu

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$

Příklad 2.4

Dokažte platnost vztahu

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T^2$$

Příklad 2.5

Dokažte platnost vztahu

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{C_V}{C_p}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

Příklad 2.6

Dokažte platnost vztahu

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

Příklad 2.7

Dokažte platnost vztahu

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

Příklad 2.8

Dokažte platnost vztahu

$$(C_p - C_V) \frac{\partial^2 T}{\partial p \partial V} + \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = 1$$

Příklad 2.9

Dokažte platnost vztahu

$$c_V = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\mu - \frac{\left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_\mu^2}{\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_T} \right]$$

Příklad 2.10

Dokažte platnost vztahu

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

Příklad 2.11

Dokažte platnost vztahu

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p$$

Příklad 2.12

Dokažte platnost vztahu

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

Příklad 2.13

Dokažte platnost vztahu

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

Příklad 2.14

Dokažte platnost vztahu

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

Příklad 2.15

Dokažte platnost vztahu

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\#} - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} \frac{1}{T}$$

Příklad 2.16

Vyjádřte dU a dH ve formě

$$dU = c_V \frac{\kappa}{\alpha} dp + \left(\frac{c_p}{\alpha} - pV\right) \frac{dV}{V} \quad (1)$$

$$dH = \left(c_V \frac{\kappa}{\alpha} + V\right) dp + \frac{c_p dV}{\alpha V} \quad (2)$$

$$\kappa = - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \frac{1}{V} \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (3)$$

2.2 Děje s plynem**Příklad 2.17**

Odvoďte rovnici adiabaty pro van der Waalsův plyn.

Příklad 2.18

Pro vnitřní energii platí, $U(S, V, n) = a(S^2/V)e^{S/(nR)}$, (a, R jsou kladné konstanty). Odvoďte následující veličiny: $T(S, n, V)$, $p(S, V, n)$, $\mu(S, V, n)$, $H(S, p, n)$, adiabatickou stlačitelnost jako funkci S, V, n a S, p, n .

Příklad 2.19

Pro entropii platí $S = a\sqrt{nU} \exp(bV/n)$ (a, b jsou konstanty). Vypočítejte $p(T, V, n)$, $S(T, V, n)$, $C_{V,n}(T, V, n)$ a $\beta_{V,n}(T, V, n)$ izochorický koeficient napětí.

Příklad 2.20

Stavová rovnice a tepelná kapacita soustavy je vyjádřena vztahy:

$$p = RT \left[\frac{n}{V} + \left(\frac{n}{V}\right)^2 B(T) \right],$$

$$C_V = \frac{3}{2}nR - n^2 \frac{R}{V} \frac{d}{dT} \left[T^2 \frac{d}{dT} B(T) \right].$$

Vypočítejte $S(T, V)$, $U(T, V)$, $H(T, V)$, $F(T, V)$ a $\mu(T, V)$.

Příklad 2.21

Máme van der Waalsův plyn $((p + a/V^2)(V - b) = RT)$ a předpokládejme, že C_V je konstantní. Vypočtete závislost $U(T, V)$ a rovnici adiabaty v proměnných T, V a p, V . Jak se bude měnit teplota plynu při expanzi do vákua ?

Příklad 2.22

Dokažte, že tepelná kapacita se dá vypočítat podle vzorce

$$C_V = \frac{N}{kT^2} \left[\frac{Z''}{Z} - \left(\frac{Z'}{Z} \right)^2 \right],$$

kde Z' a Z'' jsou derivace partiční funkce podle inverzní teploty β při konstantním objemu V .

Příklad 2.23

Stavová rovnice je zadána ve tvaru

$$pV = A(T) + B(T)p + C(T)p^2 + \dots$$

Najděte závislost tepelné kapacity C_p na teplotě T a tlaku p . Jaký je tvar této závislosti pro ideální plyn ?

Příklad 2.24

Nalezněte rovnici adiabaty pro fotonový plyn (záření absolutně černého tělesa).

Příklad 2.25

Vnitřní energie systému je definována

$$u(s, v) = \frac{K}{\gamma - 1} \left(\frac{K}{v} \right)^{\gamma - 1} \exp [(s/K - l - 1)(\gamma - 1) - 1] + u_0$$

a u_0, K, γ, l jsou konstanty. Nalezněte $p(T, v), u(T, v), s(T, v), s(T, p), c_v(T, v), c_p(T, p), c_p/c_v, \mu(T, p)$.

Příklad 2.26

Vypočtete rozdíl $c_p - c_v$ pro plyn vyhovující van der Waalově stavové rovnici. Vyjádřete tento rozdíl pomocí p a T v případě zředěného plynu (zanedbejte vyšší mocniny $1/V$).

Příklad 2.27

Může entropie definovaná vztahem

$$S = a(nVU - bV^3)^{\frac{1}{3}}$$

popisovat fyzikální systém ? (a, b jsou konstanty, n je látkové množství)

Příklad 2.28

Nechť je entropie dána vztahem

$$U = a \frac{S^3}{nV}.$$

Vypočítejte, jako funkce T, V, n veličiny: $p, c_p - c_V, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n}/V, \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}/p, -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n}/V, \mu(T, p)$.

Příklad 2.29

Spočtete vnitřní energii a entropii jednoho molu plynu řídícího se van der Waalsovou stavovou rovnicí, za předpokladu, že C je pouze funkcí teploty.

Příklad 2.30

Vnitřní energie U je jenom funkcí teploty $U = U(T)$. Nalezněte všechny stavové rovnice, které jsou s touto vlastností slučitelné. Jak vypadá stavová rovnice pro systém s tepelnou kapacitou $c_V = c_V(T)$?

Příklad 2.31

Určete podmínku, kdy izoterma splývá s adiabátou.

Příklad 2.32

Dvě stejná množství ideálního plynu s teplotou T a tlaky p_1 a p_2 jsou od sebe oddělena pětáčkou. Určete změnu entropie následkem smíšení obou plynů.

Příklad 2.33

Dvě stejná množství ideálního plynu s teplotami T_1 a T_2 a tlakem p jsou od sebe oddělena pětáčkou. Určete změnu entropie následkem smíšení obou plynů.

Příklad 2.34

Termodynamický systém má následující vlastnosti: při konstantní teplotě T_0 je systém vykonaná práce daná vztahem (při změně objemu z V_0 na V)

$$W = RT_0 \ln \frac{V}{V_0} \quad (4)$$

Entropie je definována vztahem

$$S = R \frac{V}{V_0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^\alpha, \quad (5)$$

přičemž T_0, V_0 a α jsou konstanty. Vypočtete volnou energii F , nalezněte stavovou rovnici $p = p(V, T)$ a tepelnou kapacitu c_V .

Příklad 2.35

Ideální plyn tvořený N molekulami se nachází v nekonečně vysokém cylindru o poloměru podstavy r v homogenním gravitačním poli. Vypočtěte kanonickou partiční sumu, volnou energii, vnitřní energii a tepelnou kapacitu.

Příklad 2.36

Pro termický systém platí

$$p = RT \left(\frac{n}{V} + \left(\frac{n}{V} \right)^2 B(T) \right) \quad (6)$$

$$C_V = \frac{3}{2}nR - C_1(V, T) \quad (7)$$

$$C_1(V, T) = n^2 \frac{R}{V} \frac{d}{dT} \left(T^2 \frac{d}{dT} B(T) \right) \quad (8)$$

- a) Ukažte, že přítomnost členu $C_1(V, T)$ zaručuje kompatibilitu stavové rovnice a výrazu pro tepelnou kapacitu.
- b) Vypočtěte $S(T, V)$ a $U(T, V)$.
- c) Vypočtěte H , F , μ jako funkce T a V .

Příklad 2.37

Dokažte, že při velkých hustotách Van der Waalsova plynu existují dvě teploty inverze a nalezněte jejich závislost na tlaku.

2.2.1 Magnetika**Příklad 2.38**

Při změně magnetizace \vec{M} o $d\vec{M}$ vykoná systém práci $dW = -\vec{H}d\vec{M}$, kde \vec{H} je intenzita magnetického pole (Jde o práci, kterou vykoná jednotkový objem; $V = 1$). Určete rozdíl kapacit $C_{\vec{H}} - C_{\vec{M}}$ při konstantním poli \vec{H} a při konstantní magnetizaci. Předpokládejte také, že \vec{H} a \vec{M} jsou paralelní (izotropní paramagnetika, feromagnetika) pro něž platí

$$dQ = dU + dW = dU - \vec{H}d\vec{M} \quad (9)$$

Příklad 2.39

Určete rovnici adiabaty izotropního magnetika.

Příklad 2.40

Určete vztah mezi izotermickou a adiabatickou susceptibilitou χ_T , resp. χ_S , které jsou definovány

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T, \chi_S = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_S \quad (10)$$

Příklad 2.41

Uvažujte ideální paramagnetický plyn v homogenním magnetickém poli se stavovou rovnicí $pV = nRT$ a $\vec{H} = \frac{T\vec{M}}{nD}$ (H je hodnota magnetického pole, n počet molů, M je magnetizace celého objemu V). Tepelná kapacita při konstantním objemu a magnetizaci je $C_{V,\vec{M}} = 3nR/2$. Přírůstek vnitřní energie má tvar

$$dU = TdS - pdV + \vec{H}d\vec{M} + \mu dn \quad (11)$$

Vypočtete $S(T, V, \vec{M})$, $U(T, V, \vec{M})$, tepelnou kapacitu $C_{p,\vec{M}}$, $C_{p,\vec{H}}$ a $C_{V,\vec{H}}$.

2.2.2 Dielektrika

Příklad 2.42

Při změně indukce \vec{D} o $d\vec{D}$ vykoná systém práci $dW = -\frac{1}{4\pi}\vec{E}d\vec{D}$, kde \vec{E} je intenzita elektrického pole (Jde o práci, kterou vykoná jednotkový objem; $V = 1$). Určete rozdíl kapacit $C_{\vec{E}} - C_{\vec{D}}$ při konstantním poli \vec{E} a při konstantní indukci \vec{D} . Předpokládejte také, že \vec{E} a \vec{D} jsou paralelní (izotropní dielektrika) pro něž platí

$$dQ = dU + dW = dU - \frac{1}{4\pi}\vec{E}d\vec{D} \quad (12)$$

2.2.3 Maximální práce

Příklad 2.43

Určete maximální práci, kterou můžeme získat při sloučení dvou stejných množství téhož ideálního plynu se stejnou teplotou T_0 .

Příklad 2.44

Určete maximální práci, kterou můžeme získat ze dvou stejných množství tuhé látky, mající různé teploty T_1 a T_2 . Objem se nemění volná energie látky je dána vztahem

$$F = N\varepsilon_0 - NcT \ln T + Nc \ln(\hbar\omega). \quad (13)$$

Tepelná kapacita je c , počet částic N a ε_0 , \hbar a ω jsou konstanty.

Příklad 2.45

Máme dvě stejná množství téže látky o teplotách T_1 a T_2 ($T_1 > T_2$), pro jejíž tepelnou kapacitu platí $C_V = \lambda nV\sqrt{T}$. Určete maximální a minimální možnou teplotu T_s , kterou můžeme mít systém po sloučení těchto dvou látek a maximální práci, kterou tímto můžeme získat.

2.2.4 Fázové přechody

Příklad 2.46

Určete teplotní změnu specifického objemu ideálního plynu podél křivky fázové rovnováhy kapalina-plyn.

Příklad 2.47

Soustava voda-pára při konstantním tlaku p obsahuje v plynné fázi malou příměs vzduchu s koncentrací $\ll 1$. O kolik se posune teplota varu vody? (Je dána teplota varu T_0 pro nulovou koncentraci vzduchu a skupenské teplo varu l_{12})

Příklad 2.48

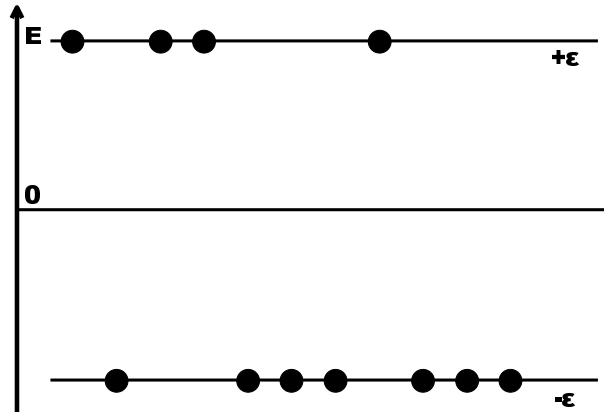
Nalezněte závislost tepelné kapacity a roztažnosti (změna objemu na teplotě) pro páru, která je v rovnováze s kapalinou. Uveďte předpoklady, které jste použili.

3 Statistické systémy

3.1 Mikrokanonický systém

Příklad 3.1

Mějme systém N rozlišitelných částic. Každá z částic se může nacházet v jednom z energetických stavů $\pm\varepsilon_0$. Najděte termodynamickou váhu (počet realizací) makroskopického stavu W_M s energií $E = M\varepsilon_0$. Definujte teplotu a najděte počet částic s energií $\pm\varepsilon_0$ a tepelnou kapacitu C . Nakreslete nalezené závislosti.



Příklad 3.2

Mějme dobře známý balíček 32 karet. Předpokládejme, že známe pořadí karet v balíčku. Nyní balíček zamícháme. Jak se změní entropie balíčku karet?

Příklad 3.3

Uvažujme fyzikální systém složený z n nezávislých fyzikálních podsystemů, každý s konečnou množinou stavů o velikosti N . Jaká je maximální entropie tohoto systému?

Příklad 3.4

Je dán systém N ($N \gg 0$) částic. Každá částice se může vyskytovat ve dvou možných energetických stavech s energií ϵ_1 a ϵ_2 , kde ($\epsilon_1 > \epsilon_2$). Předpokládejme dále, že systém částic je obklopen tepelným rezervoárem s konstantní teplotou T . Nechť každá částice může při interakci s rezervoárem přeskakovat z jedné energetické hladiny na druhou.

- a) Najděte počet realizací stavu s celkovou energií E .
- b) Vyjádřete entropii systému jako funkci energie E .
- c) Určete měrné teplo systému.
- d) Spočítejte na jaké hodnotě se ustálí poměr $\frac{n_1}{n_2}$ částic v termodynamické rovnováze. (n_1 , resp. n_2 je počet částic na energetické hladině ϵ_1 (resp. ϵ_2)). Srovnajte s výsledkem získaným na základě kanonického souboru.
- e) Diskutujte co rozhoduje o tom, které hladiny budou více obsazovány.
- f) Zobecněte úlohu pro obecné d různých energetických hladin.

3.2 Kanonický systém

Příklad 3.5

Dokažte, že fluktuační (střední kvadratická odchylka) vnitřní energie U kanonického souboru jsou vyjádřeny vztahem

$$(\Delta U)^2 \equiv \overline{(U_\nu - U)^2} = kT^2 C_V,$$

kde $\overline{U_\nu} = U$. Spočítejte relativní fluktuační δ pro jeden mol ideálního plynu s třemi stupni volnosti $\delta = \sqrt{(\Delta U)^2}/U$.

Příklad 3.6

Soustava se může být v energetických stavech definovaných vztahem $E_{m,n} = E_{00} + 2\omega_1 n + 3\omega_2 m$ ($m, n \in Z_0$). Vypočítejte stavovou sumu Z , entropii S , vnitřní energii U a c_V . Použijte kanonický soubor.

Příklad 3.7

Pro ideální, relativistický bozonový plyn platí

$$N = \frac{A}{k} T^3 V g_3(\alpha) \quad , \quad S = AV [4T^3 g_4(\alpha) - \frac{\mu}{k} T^2 g_3(\alpha)]$$

a dále $\alpha = \mu/(kT)$, $A = 8\pi k^4/(h^3 c^3)$. Funkce g_n je definována

$$g_n(\alpha) = \frac{1}{(n-1)!} \int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{e^{x-\alpha} - 1} \quad , \quad \frac{d g_{n+1}(\alpha)}{d\alpha} = g_n(\alpha).$$

Vypočítejte tepelnou kapacitu $c_{V,N}(T, V, \mu)$ a vypočítejte hodnotu pro $\alpha \rightarrow -\infty$ (pro $\alpha \rightarrow -\infty$ je $g_n(\alpha) \approx e^\alpha$).

Příklad 3.8

Mějme soustavu N rozlišitelných částic. Každá částice může být ve stavu s energií $E_0, 2E_0$ nebo $4E_0$. Najděte nejpravděpodobnější rozdělení, střední energii U , entropii S a $C_{V,N}$. Určete tvar nejpravděpodobnějšího rozdělení pro $T \rightarrow \infty$.

Příklad 3.9

Pro ideální ultrarelativistický plyn ($\epsilon = pc$, p je hybnost částice a c je rychlost světla) vypočítejte $F(T, V, N)$, $S(T, p, N)$, $U(T, V, N)$, $H(T, p, N)$, $c_{V,N}$, $c_{p,N}$ a stavovou rovnici.

Příklad 3.10

Dokažte, že pro vnitřní energii U kanonického souboru platí

$$(\Delta U)^3 \equiv \overline{(U_\nu - U)^3} = k^2 \left\{ T^4 \left(\frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V + 2T^3 C_V \right\},$$

kde $\overline{U_\nu} = U$. Vypočítejte poměr δ pro jeden mol ideálního plynu s třemi stupni volnosti $\delta = (\Delta U)^3/U^3$. Pomoc: čemu je rovna derivace $-\frac{\partial}{\partial\beta}(\overline{U_\nu} - U)^2$?

Příklad 3.11

Dokažte

$$\overline{\Delta U^2} = -k \left(\frac{\partial U}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{\frac{p}{T}} = kT \left(TC_V - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right) \quad (14)$$

Příklad 3.12

Pro Gibbsův potenciál platí $G = -kT \ln \mathcal{Z}$ a $\mathcal{Z} = \int_0^\infty \exp(-\gamma V) Z dV$, $\gamma = p/(kT)$. Partiční funkce je definována jako

$$Z(\beta, V, N) = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{h^3} \int_0^\infty \exp(-\epsilon\beta) d^3\tilde{p} \right]^N,$$

$\epsilon = \tilde{p}c$, kde c je konstanta a $\gamma^{-N-1} \approx \gamma^{-N}$. Vypočítejte $G(T, p, N)$, stavovou rovnici, $S(T, p, N)$, $\mu(T, p)$ a $\kappa_{S,N} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,N}$.

Příklad 3.13

Pro Gibbsův potenciál platí $G = -kT \ln \mathcal{Z}$ a $\mathcal{Z} = \int_0^\infty \exp(-\gamma V) Z(\beta, V, N) dV$, $\gamma = p/(kT)$. Partiční funkce je definována jako

$$Z(\beta, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp(-\beta U) d\tilde{p}_1 \dots d\tilde{p}_{3N} dq_1 \dots dq_{3N},$$

$U = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\tilde{p}_i^2}{2m}$ a předpokládáme $\gamma^{-N-1} \approx \gamma^{-N}$. Vypočítejte $G(T, p, N)$, stavovou rovnici, $S(T, p, N)$, $\mu(T, p)$ a $U(T, p, N)$.

Příklad 3.14

Stavová funkce je dána výrazem

$$pV = A(T) + B(T)p + C(T)p^2 + \dots$$

Nalezněte závislost tepelné kapacity C_p na teplotě T a tlaku p . Jaký je tvar této závislosti pro ideální plyn?

Příklad 3.15

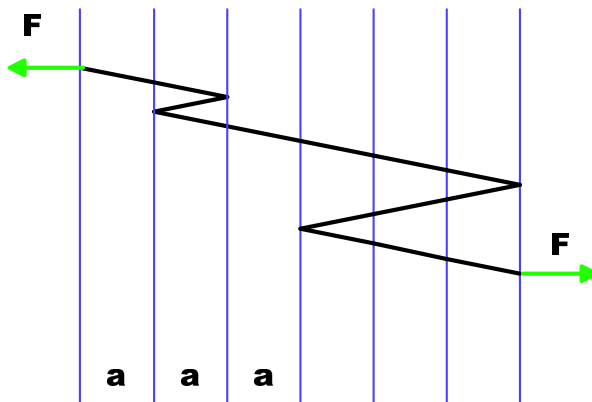
Stavová funkce je dána výrazem

$$pV = A(T) + B(T)p + C(T)p^2 + \dots$$

Nalezněte vztahy pro Gibbsův potenciál $G(T, p)$, entalpii $H(T, p)$ a entropii $S(T, p)$.

Příklad 3.16

Mějme jednorozměrný řetízek tvořený n elementy o délce a . Tyto elementy mohou být orientovány vlevo nebo vpravo. Střední délka řetízku x je dána součinem elementární délky a a rozdílu počtu orientací vlevo a vpravo. Nalezněte výraz pro entropii tohoto řetízku jako funkci x a nalezněte vztah mezi silou udržující tuto délku (konjugovaná veličina k střední délce x) a T . Předpokládejte, že počet elementů n je veliké číslo.



Příklad 3.17

Pro soubor s následujícími podmínkami

$$\bar{U} = \sum w_j U_j \quad ; \quad V = \sum w_j V_j \quad ; \quad 1 = \sum w_j$$

, kde w_j jsou pravděpodobnost jevu j s energií U_j a objemem V_j , nalezněte:

- vyjádření pro stavovou (partiční) sumu \tilde{Z}
- vyjádření entropie S pomocí \tilde{Z}
- určete $\tilde{Z} = f(T, p, N)$
- určete $G = g[\tilde{Z}(T, p, N)]$

Příklad 3.18

Platí

$$w_j = \frac{\exp(-E_j/kT)}{\sum_j \exp(-E_j/kT)},$$

kde E_j je energie mikrostavu. Nalezněte:

- střední energii \bar{U} jako funkci Z (partiční suma)

b) $\overline{(U - \bar{U})^2}$ jako funkci Z

c) dokažte $\overline{(U - \bar{U})^2} = kT^2 \frac{\partial \bar{U}}{\partial T}$

Příklad 3.19

Pro partiční funkci Z souboru N částic platí

$$Z = (\omega_0 + \omega_1 \exp(-\epsilon/kT))^N$$

($\omega_0, \omega_1, \epsilon$ jsou konstanty). Vypočítejte vnitřní energii U a tepelnou kapacitu C_V . Nalezněte limity C_V pro případ $\epsilon/kT \ll 1$ a $\epsilon/kT \gg 1$.

Příklad 3.20

Je dá n systém dvou identických částic, které mohou být v některém ze tří stavů určených energiemi $\epsilon_n = n\epsilon, n = 0, 1, 2$. Přičemž nejnižší energetický stav $\epsilon_0 = 0$ je dvojnásobně degenerován. Systém je v tepelné rovnováze při teplotě T . Pro každý z následujících případů určete partiční funkci, energii a najděte počet různých konfigurací:

- a) Fermiho statistika
- b) Boseho statistika
- c) Boltzmannova statistika

Příklad 3.21

Ideální plyn N klasických částic s hmotou m v tepelné rovnováze s okolím je uzavřen v nekonečně dlouhé valcové nádobě umístěné v homogenním gravitačním poli.

- a) Vypočítejte klasickou partiční sumu a najděte volnou energii.
- b) Vypočítejte entropii, vnitřní energii a měrné teplo.

Příklad 3.22

Uvažujte polymer, který si lze představit jako řetízek N úseček délky a , navzájem pospojovaných přes koncové body. Abychom se vyhnuli interpretačním diskuzím, přímo předpokládejte, že na něj působí vnější síla \vec{F} interakčním hamiltonianem $H = -\vec{F} \sum_{i=1}^N \vec{l}_i$, kde \vec{l}_i je vektor představující i -tý konstituent. Úlohu řešte ve třech dimenzích.

- a) Vypočítejte partiční sumu a střední délku polymeru.

- b) Uvažujte malou sílu \vec{F} . Jaký je Youngův modul pružnosti polymeru a jak závisí na teplotě?

Příklad 3.23

Kmity dvouatomové molekuly jsou pro dostatečně velké amplitudy anharmonické. V tomto případě je možno energii jednotlivých hladin výrazem

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - x_e \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar\omega, \quad (15)$$

kde $n \geq 0$ a x_e je parametr charakterizující anharmonicitu. Nalezněte příspěvek anharmonicity na tepelnou kapacitu plynu v prvním řádu parametru x_e .

Příklad 3.24

Pro ideální bosonovský plyn platí

$$N = \frac{a_1}{k} T^3 V g_3(\alpha), \quad a_1 = \frac{8\pi k^4}{\hbar^3 c^3} \quad (16)$$

$$S = a_1 V \left(4T^3 g_4(\alpha) - \frac{\mu}{k} T^2 g_3(\alpha) \right), \quad \alpha = \frac{\mu}{kT} \leq 0 \quad (17)$$

$$g_n(\alpha) = \frac{1}{(n-1)!} \int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{\exp(x-\alpha) - 1}, \quad \frac{dg_{n+1}(\alpha)}{d\alpha} = g_n(\alpha) \quad (18)$$

Vypočtete tepelnou kapacitu $C_{V,N}(T, V, \mu)$ a nalezněte limitu kapacity pro $\alpha \rightarrow -\infty$.

Příklad 3.25

Nalezněte rozdělení pravěpodobnosti úhlové rychlosti, čtverce úhlové rychlosti a momentu hybnosti systému molekul tvořených atomy při teplotě T .

Příklad 3.26

Dokažte vztah

$$\overline{\Delta T^2} = \frac{T^2}{C_V} \quad (19)$$

Při odvození použijte podmínkustability a vlastnosti Gaussova rozdělení.

Příklad 3.27

Krystal je tvořen N atomy a obsahuje N' defektů. Na přemístění jednoho atomu z krystalické pozice na pozici defektu je třeba energie ω . Za předpokladu $\omega \gg kT$ dokažte, že střední počet obsazených defektů n lze vyjádřit

$$n \approx \sqrt{NN'} \exp\left(-\frac{\omega}{kT}\right) \quad (20)$$

Předpokládejte $N \approx N'$.

Příklad 3.28

Vyjádřete následující fluktuace pomocí stavové rovnice

$$\overline{\Delta U \Delta V} = -k \left(\frac{\partial U}{\partial \frac{p}{T}} \right)_{\frac{1}{T}} \quad (21)$$

Příklad 3.29

Částice mají kromě translačního stupně volnosti i vnitřní, které se dají modelovat pomocí dvou hladin s energiemi $\epsilon_0 = 0$ a $\epsilon_1 = \varepsilon$. Nalezněte příspěvek k tepelné kapacitě plynu vzhledem k existenci tohoto dodatečného stupně volnosti a podmínku, při které je tepelná kapacita maximální. Jaká je hodnota c_V při $T \rightarrow 0$ a $T \rightarrow +\infty$. Existuje jednoduché vysvětlení nalezeného chování.

Příklad 3.30

Nalezněte výraz pro fluktuace energie harmonického oscilátoru a souboru N takových oscilátorů. (Hledáme $\overline{\Delta U^2}$ resp. $\frac{\overline{\Delta U^2}}{U^2}$ pro oba případy).

Příklad 3.31

Mějme plyn tvořen neinteragujícími dvouatomovými molekulami. Pro dostatečně vysoké teploty vypočtete kanonickou partiční sumu. Předpokládejte, že můžete rotační příspěvek k sumě zanedbat. Za tohoto předpokladu vypočtete dále entropii, tepelnou kapacitu a stavovou rovnici plynu.

Příklad 3.32

Dokažte, že pomocí partiční funkce Z je možno zapsat tepelnou kapacitu C_V systému ve tvaru

$$C_V = \frac{Nk}{T^2} \left[\frac{Z''}{Z} - \left(\frac{Z'}{Z} \right)^2 \right],$$

$Z' = \partial Z / \partial(1/T)$ a $Z'' = \partial^2 Z / \partial(1/T)^2$ jsou derivace podle inverzní teploty.

Příklad 3.33

Mějme plyn tvořen N ideálními dvouatomovými molekulami. Předpokládejme, že vibrace atomu v molekule můžeme reprezentovat jako oscilace kvantového harmonického oscilátoru s frekvencí ν (energie mikrostavu je $E_n = h\nu(n + 1/2)$). Pomocí korigované statistiky vypočtete volnou energii, entropii, tepelnou kapacitu a stavovou rovnici tohoto plynu pro vysoké teploty. Rotaci molekuly ignorujte.

3.3 Grandkanonický systém

Příklad 3.34

Odvoďte pro Fermi-Dirac statistiku výraz pro entropii jako funkci středního počtu částic N_i na hladině ϵ_i . Vyjděte z grandkanonické partiční sumy

$$Z_G = \prod_i [1 + \exp((\mu - \epsilon_i)/(kT))]$$

Určete dále $N(T, V, \mu)$ pomocí $Z_G(\epsilon_i)$

Příklad 3.35

Pro bosonovský plyn je grandkanonická suma definována (ϵ_i je energie i -té hladiny)

$$\mathcal{Z} = \prod_i \left[1 - \exp \frac{\mu - \epsilon_i}{kT} \right]^{-1}.$$

Najděte vyjádření entropie pomocí středního počtu částic n_i na hladině i . Určete střední počet částic N a vnitřní energii pomocí \mathcal{Z} a ϵ_i .

Příklad 3.36

Najděte disperzi počtu částic nacházejících se na energetické hladině ϵ pro Fermi-Dirac a Bose-Einstein statistiku t.j. nalezněte $(N - \bar{N})^2$.

Příklad 3.37

Pro ideální Fermi-Dirakovský plyn platí:

$$\log Z = \alpha N + \sum_i \log(1 + e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i)}),$$
$$\bar{n}_i = \frac{1}{1 + e^{\alpha + \beta \epsilon_i}}, \quad N = \sum_i \bar{n}_i,$$

kde N je střední počet částic. Vyjádřete entropii S plynu pomocí \bar{n}_i . Nalezněte vyjádření pro S v případě $\bar{n}_i \ll 1$.

3.4 Rovnováha systémů

Příklad 3.38

Mějme chemickou reakci



kde A , B jsou ideální plyny a E je energie reakce. Spočítejte poměr $r = \frac{n_A}{n_B}$, kde n_A a n_B jsou objemové hustoty plynů.

Příklad 3.39

Spočítejte závislost obsazení jednohladinového systému stěny v rovnováze s ideálním plynem na tlaku plynu p a teploty T , viz obrázek:

