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 direnciálem:

$$
\begin{aligned}
&(a) \quad (3x+2)y \, \mathrm{d}x \; + \; x(x+1) \, \mathrm{d}y \\
&(b) \quad y \tan x \, \mathrm{d}x \; + \; x \tan y \, \mathrm{d}y \\
&(c) \quad y^2(\ln x + 1) \, \mathrm{d}x \; + \; 2xy \ln x \, \mathrm{d}y \\
&(d) \quad y^2(\ln x + 1) \, \mathrm{d}y \; + \; 2xy \ln x \, \mathrm{d}x \\
&(e) \quad \frac{x}{x^2+y^2} \, \mathrm{d}y \; - \; \frac{y}{x^2+y^2} \, \mathrm{d}x
\end{aligned}
$$

Příklad 2: Dokažte, že 1-forma

$$\omega_2 \; = \; x^2 \, \mathrm{d}y \; - \; (y^2 + xy) \, \mathrm{d}x$$

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

Příklad 3: Dokažte, že 1-forma

$$\omega_2 \; = \; y(1 + x - x^2) \, \mathrm{d}x \; + \; x(x+1) \, \mathrm{d}y$$

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 $\phi(x, y)$.

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

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

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 připadě, 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. Spočtěte 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 přesvěčte použitím Maxwellova magického čtverce.

Příklad 7a: S použitím Maxwellových vztahů dokažte, že pro 1 mol platí

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

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 $V \to \infty$ (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 (pro 1 mol)

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

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

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

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 $\sim 10^2 - 10^3$K a malých $|\mathbf{H}|$)

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

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

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

$$(b)\quad \mathrm{d}S = (\ ?\ )\,\mathrm{d}\mathbf{M} + (\ ?\ )\,\mathrm{d}\mathbf{H}$$

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

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

$$\Theta \mathrm{d}S = \mathrm{d}U - \mathbf{H}\cdot \mathrm{d}\mathbf{M}\,,$$

(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 $\mathbf{H} \cdot \mathrm{d}\mathbf{M} \mapsto H\mathrm{d}M$, 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 1 mol paramagnetika v němž $\mathbf{M}$ 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; $\Theta \mathrm{d}S(M,\Theta) \;=\; \mathrm{d}U(M,\Theta) - H(M,\Theta)\mathrm{d}M$ 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 systemy 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: $\Theta \mathrm{d}S = \mathrm{d}U - E\mathrm{d}P$ (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:

(a) Jestliže, se pryžový proužek natáhne adiabaticky, zvýší se jeho teplota, sníži a nebo zůstane nezměněná?

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

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

Pokuste se interpretovat získaná chování.

Hint: Může se vám hodit, že pro pryž platí $\delta W \;=\; -kx\mathrm{d}x$ (pokud natahováni je ve směru osy x, konstanta k se nazýva 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 rozpínavosti γ_V jsou rovny nule při $\Theta \to 0$. 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 $\Theta \to 0$.

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