

PŘÍKLADY Z TERMODYNAMIKY

- 1.1 Procvičte pojmy úplný a neúplný diferenciál, holonomní a neholonomní forma.

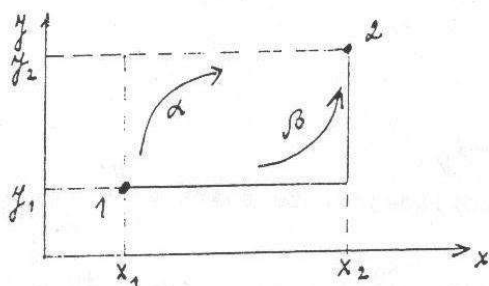
Zdiferencujte funkci $f_1(x, y) = 3x^2y^3$.

Najděte funkci f_2 takovou, že

$$df_2 = 6xy^2 dx + 9x^2y dy$$

Studujte, zda $\int_1^2 df_1$ a $\int_1^2 df_2$ závisí na dráze.

Dráhy zvolte podle obrázku.



Ověřte platnost Cauchyových podmínek pro df_1 a df_2 .

- 1.2 Řešte následující exaktní rovnice

$$(x+y)dx + (x+2y)dy = 0$$

$$(x^2 + y^2 + 2x)dx + 2xy dy = 0$$

$$(x^3 - 3xy^2 + 2)dx - (3x^2y - y^2)dy = 0$$

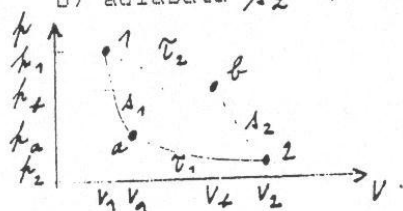
$$(x+y^2)dx - 2xy dy = 0$$

$$\frac{y}{x} dx + (y^3 - \ln x) dy = 0$$

- 1.3 Ukažte na konkrétním příkladě ideálního plynu, že práce a teplo závisí na dráze, ale jejich algebraický součet (s vhodným znaménkem) na dráze nezávisí. Předpokládejte $pV = nR\tilde{T}$ (p je tlak, V je objem, n je počet molů, R je plynová konstanta a \tilde{T} empirická teplota)

Uvažujte dvě dráhy :

- a) isoterma \tilde{T}_1 , adiabata A_1
 b) adiabata A_2 , isoterma \tilde{T}_2



pro adiabaty předpokládáme, že známe $pV = \text{const.}$

- Najděte :
- 1) práci po drahách a) a b) z bodu 1 do bodu 2
 - 2) teplo po drahách a) a b) z bodu 1 do bodu 2
 - 3) změnu energie jako algebraického součtu tepla a práce po dráze a) a b),

- 1.4 Dokažte, že pro libovolnou jednoduchou soustavu, určenou jedním vnějším parametrem V a teplotou T, plyne z existence stavové rovnice $f(P, V, T) = 0$ pravidlo -1:

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

- 2.1 Necht práce plynu je $dW = p(V,T)dV$. Dokažte, že práce není úplný diferenciál. (Obecně totiž $dW = pdV + QdT$ a dále využijte podmínku pro úplný diferenciál).

- 2.2 S využitím faktu, že U je stavová veličina, dokažte

$$\frac{\partial c_v}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial T} l_r - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

kde l_r je latentní teplo objemové změny

$$l_r = \left(\frac{\partial U}{\partial V} + p \right) \quad dQ = c_v dT + l_r dV$$

$$(\text{Řešení : } c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad l_r = \frac{\partial U}{\partial V} + p)$$

a dále využijte záměnnosti druhé druhé derivace

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} .)$$

- 2.3 Popište pokus rozpínání plynu do vakua. Ukažte, že

$$dW = 0, \quad dQ = 0 \quad \Rightarrow \quad dU = 0$$

Z experimentálního faktu, že pro ideální plyn změna teploty po pokusu je rovna 0, dokažte, že U nezávisí na V .

2.4 Pro 1 mol Van der Waalsova plynu platí

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

Tuto rovnici lze psát pro zředěný plyn (malou hustotu, nebo velký objem) jako rozvoj

$$pV = RT \left(1 + \frac{A_2}{V} + \dots \right)$$

nebo

$$pV = RT \left(1 + B_2 \cdot p + \dots \right)$$

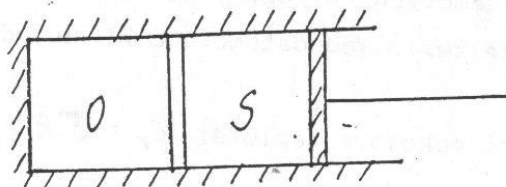
Najděte viriálové koeficienty A_2 , B_2 v závislosti na a, b .

2.5 Na základě příkladu (2.4) diskutujte, jakou uděláme chybu, když při určování teploty chybně použijeme neideální plyn

$$\text{(t.j. chybné } T' = T \left(1 + \frac{A_2}{V} \right) \text{)}$$

Konkretizujte pro vodík a dusík.

- 3.1 Adiabaticky izolovaný systém se skládá ze systému S a O. Tyto systémy jsou od sebe odděleny diatermickou pevnou stěnou. Vnější práce se koná jen na systému S (viz. obr.) (Předpokládejte aditivnost energie)



- a) Dokažte, že $dQ_S = -dU_O$ (1)
- b) Objasněte, jak je možné, že úplný diferenciál $-dU_O$ se rovná neúplnému diferenciálu dQ_S .
- (Řešení : týká se jiných parametrů, jednou parametrů systému S a podruhé systému O).
- c) Ukažte, že na základě platnosti (1) se mění teplo v kalorimetrech.

- 3.2 Zopakujte odvození rovnice adiabaty v diferenciálním tvaru pro proměnné p, V . Potom dokažte

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

3.3 Šíření zvuku v tekutinách lze považovat za adiabatický proces. V tomto případě rychlost zvuku $c_{sr} = \sqrt{\left(\frac{\partial h}{\partial \rho}\right)_{ad}}$.

Na základě výsledků úlohy (3.2) najděte rychlost zvuku v jednoatomových a dvouatomových plynech, které považujete za ideální (molární měrné teplo jednoatomového plynu $c_v = \frac{3}{2} R$,

dvouatomového plynu (při pokojové teplotě) $c_v = \frac{5}{2} R$.

$$\left(J = \frac{\partial h}{\partial v} = \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right) \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right) \right) p = \frac{1}{v} \quad 1.$$

3.4 Polytropický proces je charakterizován $dQ = c \cdot dT$ ($c = \text{konst}$)

Najděte rovnici polytropy pro ideální plyn

a) v diferenciálním tvaru pro proměnné T, V

b) v diferenciálním tvaru pro proměnné p, V

c) v integrálním tvaru pro ideální plyn v proměnných p, V .

Kdy polytropa přejde v adiabat, a kdy v izotermu?

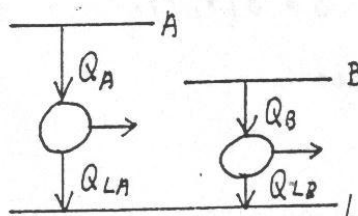
3.5 Najděte, jak se mění teplota v atmosféře s výškou za předpokladu, že děje jsou adiabatické.

3.6 Dokažte ekvivalenci Thomsonovy a Clausiovy formulace druhé věty termodynamické.
Clausius: přechod tepla z teplejšího na chladnější
Thomson: práce přeměněná v teplo je —

3.7 Ideální plyn je uzavřený ve válci s pístem. Válec je v tepelném kontaktu s lázní o teplotě T . Kolik tepla získá plyn z lázně, jestliže změní pomalu svůj objem z V_1 na V_2 ?
 ($V_2 > V_1$).

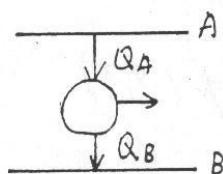
4.1 Termodynamická stupnice teplot byla zavedena takto :

Byla zvolena standardní lázeň L a měřena účinnost strojů mezi lázněmi (A,L), (B,L), Teplota T_A Lázně A je definována



$$(1) \quad \frac{Q_A}{Q_{LA}} = -a T_A \quad (a = \text{const})$$

Dokažte, že pro stroj pracující mezi A,B platí



$$\frac{Q_A}{Q_B} = - \frac{T_A}{T_B}$$

4.2 Byl formulován postulát („Doplněk ke Clausiově formulaci druhého zákona termodynamiky“) : „Mějme dvě lázně o stejné teplotě \tilde{T} . Vždy je možno převádět teplo z jedné lázně do druhé bez konání celkové práce.“

S použitím druhého zákona termodynamiky a doplnku „dokažte, že když $A \} B$ (čti A je teplejší než B), $B \} C$ potom $A \} C$.

Poznámka : $A \} B$ když při tepelném kontaktu teče teplo z A do B samovolně.

4.3 Necht' je $pV = R \tilde{T}$, což je definice plynové stupnice \tilde{T}_p .

Je $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$. Dokažte, že $\tilde{T} = c \cdot T$, $c = \text{konst.}$ a T je termodynamická stupnice teplot.

4.4 Pro Van der Waalsův plyn najděte kalorickou rovnici

$$U = U(V, T), \quad C_v = \text{konst} \quad \text{a} \quad S = S(V, T).$$

(podobně pro jiné stavové rovnice).

4.5 Najděte $C_p - C_v$ pro Van der Waalsův plyn.

4.6 Záviseí C_v na V pro Van der Waalsův plyn ?

4.7 Jaká musí být stavová rovnice $p = p(V, T)$,
aby C_v nezáviselo na V ?

4.8 Odvoďte výraz pro entropii ideálního plynu.
(V proměnných V, T a P, T)

4.9 Odvoďte výraz pro entropii Van der Waalsova plynu.

4.10 Najděte termodynamické potenciály F , G a H pro ideální plyn (v jejich přirozených proměnných).

4.11 Gibbsův potenciál soustavy je dán vztahem

$$G = aT(1 - \ln T) + RT \ln p - T \cdot S_0,$$

kde a , R , S_0 jsou konstanty.

Určete termickou a kalorickou stavovou rovnici této soustavy.

5.1 a) Přesvědčete se, že $c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ a $c_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v$.

b) Užijte $S = S(T, V(T, p))$ a najděte $C_p - C_v$ v

takovém tvaru, aby stačilo znát $p = p(V, T)$.

(Užijte Maxwellova vztahu $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$)

5.2 Najděte rozdíl mezi koeficientem vratné adiabatické

stlačitelnosti $-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$ a koeficientem isotermické

stlačitelnosti $-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$.

a) Tento rozdíl vyjádřete prostřednictvím vratného mechanicko-kalorimetrického jevu charakterizovaného $T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$.

b) prostřednictvím $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ známého z termické stavové rovnice.

(Opět využijte $V = V(p, T, S, V)$ a pro $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S$ pravidlo -1.

Pro b) ještě použijte Maxwellova vztahu $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$.

6.1 Najděte rozdíl měrných tepel $C_H - C_M$ pro ideální paramagnetikum (platí pro něj Curieův zákon $M = \alpha \frac{H}{T}$, kde α je konstanta).

6.2 Najděte změnu teploty při vratné adiabatické změně magnetizace o dM .

6.3 Spočítejte chemický potenciál ideálního plynu jako funkci T a p .
Ukažte, že výsledek lze psát jako

$$\mu = \mu_0(T) + RT \ln p.$$

6.4 Pro záření černého tělesa platí (z elektrodynamiky)

vztah $p = \frac{1}{3} u(T)$, kde $u = \frac{U}{V}$. Najděte $u(T)$,

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

6.5 Příklad na výpočet maximální práce :

a) pomocný příklad : Mějme nádobu o objemu $V = 1 \text{ m}^3$.
 V nádobě je ideální plyn při teplotě $T = 300^\circ \text{C}$ a
 tlaku $p = 1 \text{ MPa}$ (desetinásobek atmosférického tlaku).
 Jaká je tepelná kapacita plynu v nádobě, když molární
 kapacita je $C_V = \frac{3}{2} R$.

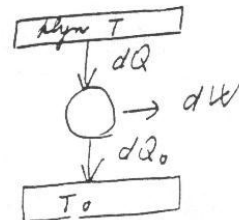
b) Předpokládejte, že tepelná kapacita plynu je nezávislá na
 teplotě. Jaká je maximální práce, kterou lze získat ze
 systému (plyn v nádobě) z bodu a) za předpokladu, že
 objem systému zůstává konstantní a teplota systému klesne
 na teplotu okolí ($T_0 = 20^\circ \text{C}$).
 Výpočet proveďte

1) na základě formule

$$W_{\max} = - (\Delta U - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V) \quad (*)$$

2) na základě Carnotova cyklu

$$\frac{dQ}{dQ_0} = \frac{T}{T_0}$$



c) Použijte výraz ^(*) pro maximální práci a spočítejte, kolik
 práce lze získat ze systému a) jestliže teplota i tlak
 systému klesnou na hodnoty okolí ($T_0 = 20^\circ \text{C}$, $p_0 = 0,1 \text{ MPa}$).

- 7.1 Metodou Jacobiánů dokažte vztah $\frac{c_p}{c_v} = \frac{\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_s}{\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T}$
- 7.2 Odvoďte podmínky rovnováhy mezi k složkami a f fázemi heterogenního systému (za podmínky, že spolu chemicky nareagují).
- 7.3 Odvoďte Gibbsovo fázové pravidlo.