Cvičení: Fundamentální rovnice

1, Najděte entropickou fundam. rovnici fotonového plynu se stav. rovnicemi

$$U = bVT^4 \quad \& \quad p = \frac{U}{3V} \qquad ; b > 0$$

1, vyjádřete $dS = \frac{1}{T} dU - \frac{p}{V} dV$ pouze pomocí U, V

2, integrujte výslednou dif. formu $\Rightarrow S = S(U,V)$

3, Pozn: V tomto případě N není TD proměnná, "počet fotonů" se nezachovává. Na kvantově-mech. úrovni je to vidět z toho, že $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{N}] \neq 0$, počet částic nekomutuje s hamiltoniánem a tedy není zachovávající se veličina. Fyzikálně to znamená, že stěny dutiny neustále absorbují a opět vyzařují fotony (obecně jiné frekvence) – energie přechází ze záření na vibrační stupně volnosti a zpět.

2, Najděte entropickou fundamentální rovnici vdW plynu se stavovou rovnicí

$$p = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \qquad \& \qquad u(T,v) = c k_B T + \phi(v)$$

1, dosaďte za $\phi(v)$ z DÚ #1

2, vyjádřete $ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv$ pomocí u, v

3, integrujte $\Rightarrow s = s(u,v)$

4, dosaďte $S(U,V,N) = N s\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}\right)$ $\quad (*)$

3*, Najděte chem. potenciál $\mu = \mu(S,V,N)$ nebo $\mu = \mu(T,V,N)$ pro vdW plyn

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

2, umíme se zbavit T nebo (ještě lépe) S ?

4, Najděte entropickou fundamentální rovnici vícesložkového id. plynu a identifikujte směšovací entropii

V případě nutnosti viz řešení na utf.mff.cuni.cz/~kolorenc/TDSFI.2020/idgas.pdf

1, $S_i = N_i k_B \log\left[\left(\frac{U_i}{U_{0i}}\right)^{c_i}\left(\frac{V_i}{V_{0i}}\right)\left(\frac{N_{0i}}{N_i}\right)^{c_i+1}\right] + N_i s_{0i}$

- entropie i-té složky

2, entropie je aditivní: $S = \sum_{i=1}^{\ell} S_i$

3, → v rovnováze mají ∀ složky stejnou teplotu T & energie je také aditivní, $U = k_B T \sum_i c_i N_i$

→ pro ∀ složky volím ref. stav $(T_0, V_{0i}, N_{0i}) \Leftrightarrow N_i s_{0i}$ se stejnou teplotou T_0 a objemu na 1 částici $v_0 = \frac{V_{0i}}{N_{0i}}$ $\forall i$

→ ∀ složky se nacházejí ve stejném objemu V

$$\Rightarrow \quad S = \sum_{i=1}^{\ell} S_i = S(T, V, N_1, \dots, N_\ell)$$

4, $S = \sum_i N_{0i} s_{0i} + \left(\sum_i c_i N_i\right) k_B \log\left(\frac{T}{T_0}\right) + k_B \sum N_i \log\left(\frac{V}{v_0 N_i}\right)$

$$= /\text{upravte}/ = \boxed{\sum_i N_{0i} s_{0i} + \left(\sum_i c_i N_i\right) k_B \log\left(\frac{T}{T_0}\right) + N k_B \log\left(\frac{v}{v_0}\right)}$$

$$\boxed{- k_B \sum N_i \log\left(\frac{N_i}{N}\right)}$$

→ interpretujte: ⟺ jednokomp. plynu s tep. kapacitou $\bar{c} = \sum c_i \frac{N_i}{N}$

= entropie jednotlivých složek v oddělených objemech

⟺ směšovací entropie -

5, fundamentální rovnici dostaneme dosazením

$$T = \frac{U}{k_B \sum_i c_i N_i}$$

5, Ukažte, že tlak vícesložkového id. plynu lze vyjádřit jako součet parciálních tlaků,

$$p = \sum_i p_i \quad \& \quad p_i = \frac{N_i k_B T}{V}$$

1, derivujte $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N_1, \dots, N_\ell} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, N_1, \dots, N_\ell} = \frac{p}{T}$

proč to lze? obecně neplatí !

6, Ukažte, že pro chemický potenciál μ_i složky id. plynu platí $\mu_i = k_B T \log p_i + f_i(T)$

a najděte explic. tvar funkce $f_i(T)$

1, derivujte: $\frac{\mu_i}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{U, V, N_{j \neq i}}$

2, dosaďte $U = k_B T \sum_{i=1}^{\ell} c_i N_i$