Cvičení – Maxwellovy relace

1, Joule – Thomsonův jev pro vdW plyn

NB: $\mu_{JT} = \frac{V}{C_p}(T\alpha - 1) = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \qquad \Delta T \simeq \mu_{JT}\,\Delta p \;\&\; \Delta p < 0$

a, Najděte teplotu inverze pro vdW plyn $\left(p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\right)$ za předpokladu, že $\frac{b}{v} = \epsilon_1 \ll 1$ a $\frac{a}{RTv} = \epsilon_2 \ll 1$

$T_{inv} \simeq \frac{2a}{Rb}$

b, Ukažte, že pro $T < T_{inv}$ se plyn dále chladí a pro $T > T_{inv}$ se naopak zahřívá

- $T = T_{inv} - \delta \Rightarrow T\alpha \simeq 1 + \frac{Rb^2}{2av}\delta > 1$
- $\alpha \simeq \frac{1}{T}(1 - \epsilon_1 + 2\epsilon_2) = \frac{C_1}{T} + \frac{C_2}{T^2} \quad (C_i > 0) \Rightarrow \alpha(T)$ klesá s T rychleji než $\frac{1}{T}$ (srov. id. plyn)
  $\Rightarrow T \Downarrow \Leftrightarrow \alpha(T)T \nearrow$

2, Ukažte, že $\kappa_S = \kappa_T - \frac{Tv\alpha^2}{c_p} < \kappa_T$ a odůvodněte fyzikálně

$\kappa_X = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_X$

- viz odvození Meyerova vztahu

3, Diferenciál vnitřní energie magnetického systému je

$dU = TdS - pdV + HdM$

Mg. susceptibilita je definována jako $\chi_X \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_X$

Ukažte, že platí $\frac{\chi_T}{\chi_S} = \frac{C_H}{C_M}$, kde na pravé straně je podíl tep. kapacit za konst. pole resp. magnetizace.

*Rozmyslete zobecnění pro $dU = \dots + \vec{H}\cdot d\vec{M}$.

- viz odvození $\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \dots$

4, Odvoďte "Meyerův vztah" mezi C_M a C_H.

5,* Ukažte, pro diferenciál entalpie platí v T–p diagramu

$$dH = C_p \, dT + V(1 - T\alpha)\, dp$$

($H = H(T,p)$ samozřejmě není FR)

6,* Ukažte, že

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