Domácí úloha č. 2 - řešení

Vojtěch Votruba

5. prosince 2024

Tlak směsi ideálních plynů

Podle zadání zkoumáme nádobu se směsí dvou ideálních plynů v kontaktu s rezervoárem částic. Veličiny, které se nám pro popis systému s ohledem na zadání nejvíce nabízí, jsou teplota, objem a počet částic. To automaticky vede na volbu Helmholtzovy volné energie jako termodynamického potenciálu popisujícího náš problém.

Vyjdeme z entropické fundamentální rovnice pro jednosložkový ideální plyn, kterou jsme si odvodili na přednášce

$$S(U,V,N) = Ns_0 + Nk_B \ln\left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^c \left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N_0}{N}\right)^{c+1}\right],$$

jelikož jde o ideální plyn, máme k dispozici také stavové rovnice

$$U = cNk_BT, \quad pV = Nk_BT.$$

Volná energie je definována Legendreovou transformací vnitřní energie, konkrétně přechodem z entropie na teplotu. Zkombinujeme-li tedy entropickou rovnici výše s kalorimetrickou stavovou rovnicí, dostáváme

$$\begin{aligned}F(T,V,N) &= U(T,V,N) - TS(T,V,N) = cNk_BT - TNs_0 \\ &- Nk_BT \ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^c \left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N_0}{N}\right)\right] = Nk_BT\left(c - \frac{s_0}{k_B} - \ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^c \left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N_0}{N}\right)\right]\right).\end{aligned}$$

Jaká bude energie naší směsi? Z extenzivity termodynamických potenciálů můžeme určitě psát $F = F(T_1, V_1, N_1) + F(T_2, V_2, N_2)$, konkrétně dosazujeme, že obě složky směsi mají v rovnováze stejný objem i stejnou teplotu.

Tím jsme stanovili volnou energii plynů v nádobě. Co víme dál? Povolíme-li přes semipermeabilní přepážku tepelný a částicový kontakt, musí se nám při přechodu do rovnováhy vyrovnat teplota T a chemický potenciál μ pro oba podsystémy. Vzhledem k tomu, že před uvedením do kontaktu je teplota obou už stejná, nebude se nijak měnit a $T = T_0$ (Zároveň samozřejmě $V = V_0$). Chemický potenciál částicového rezervoáru je konstantní a chemický potenciál pro částice 1. typu v nádobě spočteme jako

$$\mu_{\text{nád.},1} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_1}\right)_{T,V,N_2} = (c+1)k_BT - s_0T - k_BT\ln\left(\frac{N_{01}}{N_1}\right)$$

přičemž v rovnováze tedy $\mu_{\text{nád.},1} = \mu_1$ ze zadání. Jak ale spočítat tlak v nádobě? Jediné, co máme kromě rovnice výše k dispozici, je termická stavová rovnice, podle ní

$$p = \frac{Nk_BT}{V} = \frac{(N_1+N_2)k_BT}{V},$$

kde jedinou neznámou je N_1. Tu ale můžeme vyjádřit z rovnice výše pomocí chemického potenciálu

$$N_1 = N_{01}\exp\left(\frac{\mu_1}{k_BT} - \frac{5}{2} + \frac{s_0}{k_B}\right),$$

kam jsme už dosadili $c = \frac{3}{2}$. S přeznačením $N_{01} \equiv N_1$, tak aby výsledek odpovídal veličinám v zadání, finálně získáváme

$$p = \frac{k_BT}{V}\left(N_1\exp\left(\frac{\mu_1}{k_BT} - \frac{5}{2} + \frac{s_0}{k_B}\right) + N_2\right).$$

Vidíme, že neznámá aditivní konstanta, kterou zadání zmiňuje, bude původní hustota entropie v nádobě s_0 před zavedením semi-permeabilní přepážky. Jak ji změřit? Vzhledem k tomu, že nic jako „entropometr“ není, museli bychom se nejspíše obrátit k metodám statistické fyziky a entropii spočítat nějakým mikroskopickým modelem.

Nutno podotknout, že rovnice pro p, co jsme odvodili výše, již uvažuje volbu referenčního stavu jako počáteční stav směsi ze zadání, tudíž bychom případné měření s_0 museli provést tak, abychom zjistili s_0 v daném počátečním stavu a zachovaly se nám ostatní hodnoty stavových proměnných T,V a N_2 (anebo jsme mohli v krocích výše nepokrátit T/T_0 a V/V_0 čímž bychom získali vztah pro libovolný referenční stav.)

Redukce derivace

V této úloze budeme pouze dělat úpravy podle algoritmu pro redukci derivací z přednášek a cvičení. Pro první výraz máme

$$\left(\frac{\partial s}{\partial f}\right)_v = \frac{1}{\left(\frac{\partial f}{\partial s}\right)_v} = /\,\mathrm{d}f = -s\,\mathrm{d}T - \cancel{p\,\mathrm{d}v}/ = \frac{1}{-s\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v} = \frac{T}{-sT}\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = -\frac{c_v}{sT} = \underline{\underline{\frac{v\alpha^2}{s\kappa_T} - \frac{c_p}{sT}}},$$

kde jsme na konci využili definici molární tepelné kapacity za konstantního objemu a Meyerův vztah. Pokračujme s druhým výrazem

$$\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p} = \frac{1}{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p} = \frac{T}{T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p}\frac{\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\frac{1}{v}} = \underline{\underline{\frac{T}{c_p}}}\alpha v,$$

zde jsme zase použili definici koeficientu teplotní roztažnosti. Finálně máme třetí výraz, jehož redukce bude nejsložitější

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \mu}{\partial s}\right)_v &= /\,\mathrm{d}\mu = -s\,\mathrm{d}T + v\,\mathrm{d}p/ = -s\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v + v\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = \frac{-sT}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v + \frac{v}{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v}\\
&= -\frac{sT}{c_v} + \frac{vT}{T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\frac{sT}{c_v} - \frac{vT}{c_v}\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} = -\frac{sT}{c_v} + \frac{vT}{c_v}\frac{\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\frac{(-1)}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}\\
&= -\frac{sT}{c_v} + \frac{vT}{c_v}\frac{\alpha}{\kappa_T} = \frac{T}{c_v}\left(-s + \frac{v\alpha}{\kappa_T}\right) = \frac{T}{c_p - \frac{Tv\alpha^2}{\kappa_T}}\left(-s + \frac{v\alpha}{\kappa_T}\right) = \underline{\underline{\frac{T}{c_p\kappa_T - Tv\alpha^2}(v\alpha - s\kappa_T)}}.\end{aligned}$$

V krocích výše jsme použili postupně Gibbs-Duhemův vztah, definici tepelné kapacity při konstantním objemu, derivaci složené funkce, znovu definici tepelné kapacity při konstantním objemu, několikrát derivaci inverzní funkce, derivaci implicitní funkce, definice koeficientu teplotní roztažnosti a izotermické kompresibility a nakonec Meyerův vztah.

Obrázek 1: vlevo doc. RNDr. Přemysl Kolorenč, Ph.D., vpravo Gordon Freeman, Ph.D.[1]
• oba mají doktorát z teoretické fyziky
• oba zabíjí obludy
• oba vědí, že když se něco pokazí, tak se to nevždy dá vrátit
• oba dovádí svoje nepřátelé do rovnovážného stavu

[1]Hlavní postava populární videoherní série *Half-Life*