Úloha V.S ... přirozeně proměnná

6 bodů; průměr 3,90; řešilo 20 studentů

a) *Použijte vztah pro entropii ideálního plynu $S(U,V,N)$ z řešení třetí seriálové úlohy*

$$S(U,V,N) = \frac{s}{2}nR\ln\left(\frac{U\ V^{\kappa-1}}{\frac{s}{2}Rn^{\kappa}}\right) + nRs_0\,.$$

a vztah pro změnu entropie

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U\ + \frac{p}{T}\mathrm{d}V\ - \frac{\mu}{T}\mathrm{d}N$$

a vypočítejte chemický potenciál jako funkci U, V a N. Upravte dále na funkci T, p a N.

Pomůcka: *Přečtěte si o derivacích a malých změnách v druhém díle seriálu. Nyní by už mělo být zřejmější, že koeficienty jako $1/T$ před $\mathrm{d}U$ spočítáte jako parciální derivaci $S(U,V,N)$ podle U. Nezapomeňte na užitečný vztah $\ln(a/b) = \ln a - \ln b$ a že $n = N/N_\mathrm{A}$.*

Bonus: *Vyjádřete tímto způsobem i teplotu a tlak jako funkce U, V a N. Eliminujte závislost tlaku na U, abyste dostali stavovou rovnici.*

b) *Je chemický potenciál ideálního plynu kladný, nebo záporný (s_0 považujte za zanedbatelné)?*

c) *Co se bude dít s plynem v pístu, pokud je plyn napojený na rezervoár s teplotou T_r? Píst se může volně pohybovat a z druhé strany na něj nic nepůsobí. Popište, co se bude dít, pokud dovolíme jen kvazistatické procesy. Kolik práce takto dokážeme extrahovat? Platí, že se takto minimalizuje volná energie?*

Pomůcka: *Na výpočet práce se vám může hodit vztah*

$$\int_a^b \frac{1}{x}\mathrm{d}x = \ln\frac{b}{a}\,.$$

d) *Entalpii jsme definovali jako $H = U + pV$, Gibbsovu energii jako $G = U - TS + pV$. Jaké jsou přirozené proměnné těchto potenciálů? Jaké termodynamické veličiny dostaneme derivacemi těchto potenciálů podle svých přirozených proměnných?*

e) *Vypočítejte změnu grandkanonického potenciálu $\mathrm{d}\Omega$ z jeho definičního vztahu $\Omega = F - \mu N$.*

Janči se snažil představit si chemický potenciál.

1. Vypočítajme najprv bonus, pretože je jednoduchší! Chceme parciálne derivovať S podľa U, tak dostaneme $1/T$. Využijeme, že $\ln(\dots)$ zo vzťahu pre $S(U,V,N)$ vieme napísať ako

$$\ln(U) + \text{ členy, ktoré na } U \text{ nezávisia.}$$

Pred nimi stojí ešte faktor $snR/2$, ktorý na U tiež nezávisí, teda pri derivovaní všetky tieto ďalšie členy vypadnú. Ostáva teda len

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(U,V,N)}{\partial U} = \frac{s}{2}nR\frac{\partial}{\partial U}\ln U\ = \frac{s}{2}nR\frac{1}{U}\,.$$

To je ale kalorická rovnica $U = snRT/2$.
Podobne pre V, $\ln(\dots)$ zo vzťahu pre $S(U,V,N)$ rozpíšeme ako

$$\ln(V^{\kappa-1}) + \text{ členy, ktoré na } V \text{ nezávisia.}$$

Znova, po derivovaní ostane len derivácia tohoto člena a ešte si spomenieme na $\ln(V^{\kappa-1}) = (\kappa-1)\ln V$ a počítame

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S(U,V,N)}{\partial V} = \frac{s}{2}nR(\kappa-1)\frac{\partial}{\partial V}\ln V \ = \frac{s}{2}nR(\kappa-1)\frac{1}{V}\,.$$

Pretože $\kappa = 1 + 2/s$, $\kappa - 1$ sa vykráti s $s/2$ a ani nemusíme odstraňovať U (týmto sa ospravedlňujem za zavádzanie v zadaní), dostávame rovno stavovú rovnicu

$$\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}\,.$$

Nakoniec vypočítajme μ. Derivovanie podľa N je trochu náročnejšie, pretože sa vyskytuje aj pred logaritmom. Najprv nahradíme všetky n za N/N_A a použijeme aj $R = N_\mathrm{A}k_\mathrm{B}$

$$S(U,V,N) = \frac{s}{2}Nk_\mathrm{B}\ln\left(\frac{U\ V^{\kappa-1}}{\frac{s}{2}RN^{\kappa}N_\mathrm{A}^{-\kappa}}\right) + Nk_\mathrm{B}s_0\,.$$

Pomocou pravidla o derivovaní súčinu môžeme počítať

$$\frac{\partial S(U,V,N)}{\partial N} = \frac{s}{2}k_\mathrm{B}\ln\left(\frac{UV^{\kappa-1}}{\frac{s}{2}RN^{\kappa}N_\mathrm{A}^{-\kappa}}\right) + \frac{s}{2}Nk_\mathrm{B}\frac{\partial}{\partial N}\ln\left(\frac{UV^{\kappa-1}}{\frac{s}{2}RN^{\kappa}N_\mathrm{A}^{-\kappa}}\right) + k_\mathrm{B}s_0\,,$$

kde už pri derivácii logaritmu môžeme použiť trik s rozdelením na $\ln(N^{-\kappa})$ plus členy bez N. Takto dostávame

$$-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S(U,V,N)}{\partial N} = \frac{s}{2}k_\mathrm{B}\ln\left(\frac{UV^{\kappa-1}}{\frac{s}{2}RN^{\kappa}N_\mathrm{A}^{-\kappa}}\right) - \frac{s}{2}\kappa k_\mathrm{B} + k_\mathrm{B}s_0\,,$$

teda

$$\mu = -\frac{s}{2}k_\mathrm{B}T\left[\ln\left(\frac{UV^{\kappa-1}}{\frac{s}{2}Rn^{\kappa}}\right) - \kappa + \frac{2}{s}s_0\right] = -\frac{U}{N}\left[\ln\left(\frac{UV^{\kappa-1}}{\frac{s}{2}Rn^{\kappa}}\right) - \kappa + \frac{2}{s}s_0\right]$$

Už len dosadíme za U a V do prvého vyjadrenia. Po chvíli upravovania dostaneme

$$\mu = -\frac{s}{2}k_\mathrm{B}T\left[\ln\left(\frac{T^{\kappa}}{p^{\kappa-1}}\right) + s_1\right]\,,$$

kde sme do s_1 zahrnuli konštanty $2s_0/s$, $-\kappa$ a aj konštantné členy z logaritmu. Takýto výraz ešte vieme upraviť

$$\mu = -k_\mathrm{B}T\left[\frac{s}{2}\kappa\ln T - \frac{s}{2}(\kappa-1)\ln p + s_1\right] = -k_\mathrm{B}T\left[(\frac{s}{2}+1)\ln T - \ln p + s_1\right]\,.$$

2. To, že s_0 je zanedbateľné, nie je úplne presná formulácia. Táto konštanta totiž v sebe musí obsahovať aj jednotky, a to dokonca ich logaritmus.[1] Dobrý spôsob, ako malosť s_0 interpretovať, je jednoducho si povedať, že pre normálne podmienky je vnútorná energia aj tlak veľký a teda logaritmus ln vo vzťahu

$$\mu = -\frac{U}{N}\left[\ln\left(\frac{UV^{\kappa-1}}{\frac{s}{2}Rn^{\kappa}}\right) - \kappa + \frac{2}{s}s_0\right]$$

bude dosť veľký na to, aby bola hranatá zátvorka kladná. Keďže je násobená záporným číslom, celkový chemický potenciál je záporný. Ak vám to pripadá podozrivé, máte pravdu, veľkosť U a V voči nR totiž závisí na jednotkách. Vedzte, že chemický potenciál skutočne je záporný a prečítajte si komentár v seriáli.

   To, že je chemický potenciál záporný, má fyzikálnu interpretáciu s pomocou štatistickej fyziky. Chemický potenciál je nárast vnútornej energie pri pridaní jednej častice, ak zachováme entropiu a objem. Entropiu v štatistickej fyzike počítame ako logaritmus počtu stavov s rovnakou energiou. Látka s väčším počtom častíc bude mať vo všeobecnosti väčšiu entropiu: Energiu rozdelujeme medzi viac častíc, máme teda viac možností ako ju rozdeliť.
   Na druhú stranu, ak znížime energiu, entropia klesne (to vidíte i vo vzťahu $S(U,V,N)$). Ak teda chceme pri pridaní častice zachovať entropiu, musíme znížiť energiu, a to práve pridaním $\mu < 0$.

3. Plyn sa bude samozrejme rozpínať do nekonečna. Ak povolíme len kvázistatické procesy, pohyb piestu bude veľmi pomalý, no keďže z vonka nič nepôsobí, plyn sa bude rozpínať stále. Energiu na to potrebnú bude odoberať z rezervoáru. Pri kvázistatickom procese bude teplota plynu konštantná, teda platí

$$p = \frac{nRT_\mathrm{r}}{V}\,.$$

   Prácu, ktorú vykoná plyn pri rozpínaní z V_0 na V_1, ľahko spočítame ako

$$W = \int_{V_0}^{V_1} p(V)\mathrm{d}V = nRT_\mathrm{r}\int_{V_0}^{V_1}\frac{1}{V}\mathrm{d}V = nRT_\mathrm{r}\frac{V_1}{V_0}\,.$$

   Pri rozpínaní do nekonečna teda práca rastie nad všetky medze, a to rýchlosťou logaritmu objemu. Čo robí voľná energia? Zaujíma nás iba člen s V, ktorý vieme izolovať ako

$$F(T_\mathrm{r},V,N) = -nRT_\mathrm{r}\ln V + \text{ členy bez } V.$$

   Zo seriálu vieme, že práca získaná zo systému v kontakte s tepelným rezervoárom je rovná poklesu Helmholtzovej voľnej energie, platí $\mathrm{d}W = -\mathrm{d}U_\mathrm{total} = -\mathrm{d}F$. To ale súhlasí s naším výpočtom. Zmena pri rozpínaní je

$$\Delta F = F(T_\mathrm{r},V_1,N) - (T_\mathrm{r},V_0,N) = -nRT_\mathrm{r}\ln\frac{V_1}{V_0}\,,$$

   čo je práve $-W$. Nakoniec, môžeme povedať, že sa voľná energia minimalizuje: Keďže systém nie je nikdy v rovnováhe, stále klesá do $-\infty$, práve kvôli členu $-nRT_\mathrm{r}\ln V$.

[1] Ku tomuto problému sa vrátime v 6. dieli seriálu.

4. Prirodzené premenné ľahko nájdeme z dH, čo sme počítali už v seriáli

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + \mu\mathrm{d}N + V\mathrm{d}p\,.$$

Prirodzené premenné sú teda S, N, p a parciálne deriváce $H(S, N, p)$ podľa nich nám postupne dajú $T(S, N, p)$, $V(S, N, p)$ a $\mu(S, N, p)$.

Podobne, pre G je

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}N\,,$$

vyjadrením G v premenných T, p, N, ktoré sú prirodzené, vieme dopočítať ostatné premenné ako derivácie $G(T, p, N)$. Derivácia podľa T dá $-S(T, p, N)$, derivácia podľa p dá $V(T, p, N)$ a derivácia podľa N dá $\mu(T, p, N)$.

5. Výpočet je obdobný ako pre dG či dH

$$\mathrm{d}\Omega = \mathrm{d}F - \mathrm{d}(\mu N) = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N - \mu\mathrm{d}N - N\mathrm{d}\mu = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V - N\mathrm{d}\mu\,.$$

Ján Pulmann
`janci@fykos.cz`

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením pro vnější vztahy a propagaci MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků.