

Hőtan és folytonos közegek mechanikája 11. gyakorlat

Szükséges előismeretek: Entrópia, reverzibilis és irreverzibilis folyamatok, Maxwell-relációk, fundamentális egyenletek

1. feladat

Egy mól egyatomos ideális gázzal az alábbi reverzibilis folyamatokat végezzük:

a) izochor melegítés, $T_1 \rightarrow T_2$,

b) izobár melegítés, $T_1 \rightarrow T_2$,

c) izoterm tágulás, $V_1 \rightarrow V_2$.

Határozd meg, hogy a folyamat során bekövetkezett entrópiaváltozás hogyan függ a megadott paramétereiktől!

Megoldás:

Kvázistatikus reverzibilis folyamatoknál, a rendszer minden időpillanatban egyensúlyban van, így bármikor definiálhatóak a termodinamikai rendszerre a nyomás és hőmérséklet értékek. Ezek az állapotváltozások a $p-V$ síkon folytonos (szakadásmentes) vonallal reprezentálhatóak. Ilyen folyamatoknál definiálható egy újfajta potenciál, az entrópia, mely az alábbi egyenlettel számolható:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}.$$

Ezt a képletet használhatjuk, hogy kiszámoljuk a feladatban szereplő folyamatokra az entrópiaváltozást:

a) Izochor melegítés során a közölt hő hatására nő a gáz hőmérséklete: $\delta Q = C_V \cdot dT$. A megjelenő arányossági tényező az állandó térfogaton vett hőkapacitás, melynek értéke $C_V = \frac{f}{2}nR$.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{f}{2}nR \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

b) Izobár melegítés hatására $\delta Q = C_p \cdot dT$, ahol $C_p = \frac{f+2}{2}nR$. Így

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{f+2}{2}nR \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

c) Izoterm változás során a hőmérséklet állandó. Az izoterm táguláshoz szükséges hő értéke $Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$. Ezt az I. főtéttel kapcsolatos feladatoknál már kiszámoltuk.

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{Q}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Ennek segítségével már bármilyen kvázistatikus folyamatra kitudjuk számolni az entrópiaváltozást. Hogyan? Az entrópia egy potenciál, tehát csak a kezdő és végállapottól függ. Így bármilyen folyamatra, melynek ugyanaz a kezdő és végpontja ugyanazt az entrópiaváltozást kapjuk. Ha a kezdőpont állapotjelzői (p_1 és V_1), a végpont állapotjelzői (p_2 és V_2), akkor tekintsünk egy izobár folyamatot, melynek során a térfogat V_1 -ről V_2 -re változik, amjd egy izochor folyamatot, ami során a nyomás p_1 -ről p_2 -re változik. Az izochor és izobár folyamatokra már ki tudjuk számolni az entrópiaváltozást. Ezt a két járulékot összeadva megkapjuk a teljes folyamatra az entrópiaváltozást.

A folyamatokat gyakran ábrázolják $T-S$ síkon, mely azért előnyös, mert a görbe alatti terület a hő, ugyanis $Q = \int T dS$. Ha görbe balról jobbra halad, akkor a hőt közölnünk kell, ha jobbról balra,

akkor a hőt el kell vonni. Adiabata folyamat egy függőleges szakasz, izoterm folyamat egy vízszintes szakasz a $T - S$ síkon.

2. feladat

Határozd meg az ideális gáz entrópiáját, mint a hőmérséklet és térfogat függvényét!

Megoldás: Az I. és II. főtételek egyesített alakja:

$$dU = T dS - p dV,$$

amelyet az entrópiaváltozásra rendezünk

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p dV}{T}.$$

Behelyettesítjük az ideális gáz belső energia kifejezését $dU = \frac{f}{2}nR dT$ és az állapotegyenletét $\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$:

$$dS = \frac{f}{2}nR \frac{dT}{T} + \frac{nR dV}{V}.$$

A kifejezést felintegrálva:

$$S(T, V) = \frac{f}{2}nR \ln T + nR \ln V + S_0,$$

ahol S_0 egy integrálási konstans, mely az entrópia nullszintjét rögzíti.

3. feladat

Egy 10 literes tartályba lassan levegőt pumpálva a nyomást a légköri nyomás 10-szeresére növeljük. Mennyi munkát kell végeznünk eközben, ha a pumpa lökettérfogata 1 liter? (A tartály és a pumpa fala egyaránt jó hővezető, emiatt a hőmérséklet mindvégig állandónak tekinthető?)

Megoldás: A feladat a 333+ Furfangos Feladat Fizikából című könyv 195. feladata. A könyvben részletes megoldás található a feladatról.

Ha a nyomást 10-szeresére szeretnénk növelni, az azt jelenti, hogy kezdeti 100 liter normál állapotú levegőt szeretnénk bepréselni a tartályba. Ennek a kezdetben 100 liter térfogatú levegőnek az állapotváltozása során a nyomása tízszeresére, térfogata a tizedére csökken. A pumpálás során a hőmérséklet nem változik, így a gáz belső energiaváltozása nulla. Az I. főtételek szerint, így $W = -Q$. A munka számolása a pumpálás egyes szakaszai során egy elég összetett feladat, helyette a hőváltozást szeretnénk meghatározni. Tudjuk, hogy izoterm folyamatoknál $Q = T \Delta S$. Az entrópia változás értéke:

$$\Delta S = S_{\text{vég}}(T, V) - S_{\text{kezdeti}}(T, 10V) = nR \ln V - nR \ln 10V = -nR \ln 10.$$

Az általunk végzett munka:

$$W = nRT \ln 10 = p_0 V_0 \ln 10 = 100 \text{ kPa} \cdot 100 \text{ dm}^3 \cdot \ln 10 \approx 23 \text{ kJ}.$$

4. feladat Egy hőszigetelt tartályt könnyen mozgó, szintén hőszigetelt dugattyú zárja el a környezettől. A környezet nyomása p_1 -ről p_2 -re csökken, ezért a tartályban lévő gáz kitágul és lehül. Mikor csökken jobban a gáz hőmérséklete, ha a külső nyomásváltozás lassan vagy ha hirtelen következik be?

Megoldás: A feladat a 333+ Furfangos Feladat Fizikából című könyv 194. feladata. A könyvben részletes megoldás található a feladatról.

A kezdeti T_1 hőmérséklet reverzibilis esetben (lassú változás mellett) T_2^{rev} értékre csökken. Gyors változás esetén, irreverzibilis folyamat írja le a folyamatot és a végállapot hőmérséklete T_2^{irrev} .

Számoljuk ki az entrópiaváltozásokat, ehhez először írjuk fel a $S(p, T)$ függvényt.

$$S(p, T) = \frac{f}{2}nR \ln T + nR \ln \frac{nRT}{p} + S_0 = \frac{f+2}{2}nR \ln T - nR \ln p + S'_0,$$

ahol egy új konstans $S'_0 = nR \ln nR + S_0$ vezettünk be.

Az entrópiaváltozás reverzibilis esetben:

$$\Delta S^{\text{rev}} = S(p_2, T_2^{\text{rev}}) - S(p_1, T_1) = \frac{f+2}{2}nR \ln \frac{T_2^{\text{rev}}}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Irreverzibilis esetben :

$$\Delta S^{\text{irrev}} = S(p_2, T_2^{\text{irrev}}) - S(p_1, T_1) = \frac{f+2}{2}nR \ln \frac{T_2^{\text{irrev}}}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Tudjuk, hogy irreverzibilis folyamatokra $\Delta S^{\text{irrev}} > \Delta S^{\text{rev}}$, amiből következik $T_2^{\text{irrev}} > T_2^{\text{rev}}$.

Könnyen megérthetjük a különbség okát. Lassú változás során a gáz szépen lassan felveszi új egyensúlyi helyzetét. Gyors változás mellett a dugattyú túl lendül egyensúlyi helyzetén, és akörül rezgőmozgásba kezd. A rezgéshez tartozó energia lassan disszipálódik, és felmelegíti a gázt. Így lesz irreverzibilis esetben magasabb a végállapot energiája.

5. feladat Tekintsük az alábbi Maxwell-relációt:

$$-\left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S !$$

a) Számoljuk ki külön-külön a deriváltak értékét ideális gázra! Mutassuk meg, hogy az értékük megegyezik!

b) Mutassuk meg, hogy az egyenlőség tetszőleges rendszer esetén is fenn áll!

c) Adjuk meg a deriváltak értékét mérhető fizikai mennyiségek ($p, V, T, C_p, C_V, \beta, \kappa_T$) segítségével!

Megoldás: a)

$$-\left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V = -\frac{1}{\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_V}.$$

Ehhez meg kell határoznunk az $S(p, V)$ függvényt.

$$S(p, V) = \frac{f}{2}nR \ln \frac{pV}{nR} + nR \ln V + S_0 = \frac{f}{2}nR \ln p + \frac{f+2}{2}nR \ln V + \tilde{S}_0.$$

A szükséges derivált értéke

$$\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_V = \frac{f}{2} \frac{nR}{p}$$

Végeredményben a képlet bal oldalán szereplő derivált értéke

$$-\frac{2p}{nRf}.$$

A jobb oldali tag kiszámolásához vegyük a

$$S(T, V) = \frac{f}{2}nR \ln T + nR \ln V + S_0,$$

entrópia függvényt. Vegyük ennek az egyenletnek a térfogat szerinti deriváltját állandó entrópia mellett:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_S = \frac{f}{2} \frac{nR}{T} \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S + \frac{nR}{V}.$$

A képlet bal oldalán nulla szerepel, hiszen az S megváltozása állandó S mellett nulla. Ebből kifejezhető:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = -\frac{2T}{fV} = -\frac{2p}{nRf}$$

Látható, hogy ideális gáz esetén a két kifejezés megegyezik.

b)

Tetszőleges termodinamikai rendszer esetén is fenn áll a kapcsolat. Induljunk ki az I. és II. főtétel egyesített alakjából:

$$dU = T dS - p dV.$$

Ebből a felírásból már leolvashatjuk a következő deriváltak értékét: $\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = T$ illetve $\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = -p$. A Young-tétel alapján az alábbi két kifejezés azonos

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

A kettős deriváltak első deriváltját el tudjuk végezni, ezek éppen az egyesített főtételből leolvasható deriváltak lesznek:

$$-\left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S.$$

c) Az állandó nyomáson vett fajhő deriváltas felírása:

$$C_p = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p.$$

Hasonlóan:

$$C_V = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V.$$

Gyakori feladat termodinamikából, hogy egy kifejezést könnyen mérhető fizikai mennyiségek (p , V , T , C_p , C_V , β , κ_T) segítségével szeretnénk felírni. (A hőtágulási együtthatót és az izoterm kompresszibilitást már korábban definiáltuk.) Erre nézünk, most egy példát. Az átalakítások során a parciális deriváltak azonosságokat használjuk:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V = -\frac{1}{\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_V} = -\frac{1}{\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_V} = -\frac{T}{C_V} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \frac{T}{C_V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{T}{C_V} \frac{V\beta}{-V\kappa_T} = -\frac{T\beta}{C_V\kappa_T}$$

Ellenőrzésként megnézhetjük, hogy ideális gázra visszaadja-e az a) részben kiszámolt értéket:

$$-\frac{T\beta}{C_V\kappa_T} = -\frac{T \frac{1}{T}}{\frac{f}{2}nR \frac{1}{p}} = -\frac{2p}{nRf}.$$

Szerencsésen visszakaptuk a kifejezést.

6. feladat Valamilyen rendszer fundamentális egyenlete:

$$U(S, V, n) = \frac{n^{5/3}}{V^{2/3}} \exp \left[\frac{2}{3R} \left(\frac{S}{n} + \frac{nbR}{V} - c \right) \right] - \frac{an^2}{V},$$

ahol a, b, c egy-egy a rendszert jellemző pozitív, valós konstans.

a) Mutassuk meg, hogy a fundamentális egyenlet változóinak homogén elsőrendű függvénye!

b) Határozzuk meg a belső energiát, mint a térfogat, mólszám és a hőmérséklet függvénye!

c) Határozzuk meg a nyomást, mint a térfogat, mólszám és a hőmérséklet függvénye!

Megoldás:

a) Az $U(S, V, n)$ függvényt fundamentális egyenletnek nevezzük, mert ennek ismeretében a termodinamikai rendszer adottnak tekinthető, azaz bármely állapotjelzője meghatározható. A fundamentális egyenlet változóinak homogén elsőrendű függvénye, azaz

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda n) = \lambda U(S, V, n).$$

Ez teljesül is esetünkben

$$\frac{(\lambda n)^{5/3}}{(\lambda V)^{2/3}} \exp \left[\frac{2}{3R} \left(\frac{\lambda S}{\lambda n} + \frac{\lambda nbR}{\lambda V} - c \right) \right] - \frac{a\lambda^2 n^2}{\lambda V} = \lambda \left(\frac{n^{5/3}}{V^{2/3}} \exp \left[\frac{2}{3R} \left(\frac{S}{n} + \frac{nbR}{V} - c \right) \right] - \frac{an^2}{V} \right).$$

b) Első lépésként definiáljuk a hőmérsékletet:

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = \frac{n^{5/3}}{V^{2/3}} \frac{2}{3Rn} \exp \left[\frac{2}{3R} \left(\frac{S}{n} + \frac{nbR}{V} - c \right) \right].$$

Átrendezett formáját visszaírhatjuk az eredeti egyenletbe:

$$\frac{n^{5/3}}{V^{2/3}} \exp \left[\frac{2}{3R} \left(\frac{S}{n} + \frac{nbR}{V} - c \right) \right] = \frac{3RnT}{2}.$$

Visszaírás után:

$$U(T, V, n) = \frac{3RnT}{2} - \frac{an^2}{V}$$

ez éppen egy egyatomos Van der Waals gáz belső energia kifejezése.

c) Első lépésként definiáljuk a nyomást:

$$p = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = \frac{2}{3V} \frac{n^{5/3}}{V^{2/3}} \exp \left[\frac{2}{3R} \left(\frac{S}{n} + \frac{nbR}{V} - c \right) \right] + \frac{2nb}{3V^2} \frac{n^{5/3}}{V^{2/3}} \exp \left[\frac{2}{3R} \left(\frac{S}{n} + \frac{nbR}{V} - c \right) \right] - \frac{an^2}{V^2}$$

Behelyettesítve az előző részben kiszámolt hőmérséklet függő kifejezést:

$$p = \frac{2}{3V} \frac{3RnT}{2} + \frac{2nb}{3V^2} \frac{3RnT}{2} - \frac{an^2}{V^2}$$

Rendezés után:

$$p(T, V) = \frac{nRT}{V} + \frac{Rn^2 bT}{V^2} - \frac{an^2}{V^2}.$$

Ez éppen a van der Waals gáz állapotegyenlete, ha $nb \ll V$. A felírt fundamentális egyenlet éppen a reális gázokhoz tartozott.