

Hőtan és folytonos közegek mechanikája 12. gyakorlat

Szükséges előismeretek: Legendre-transzformáció, termodinamikai potenciálok, Maxwell-relációk

1. feladat

Számoljuk ki az $f(x) = e^x$ függvény Legendre-transzformáltját!

Megoldás: A Legendre-transzformációt gyakran használjuk a fizika egyes ágaiban. Termodinamikában a különböző termodinamikai potenciálok definiálásakor kerülnek elő.

A Legendre-transzformáció során egy $f(x)$ függvényhez hozzárendelünk egy $g(y)$ függvényt, az alábbiak szerint. Először az f függvény deriváltját számoljuk ki: $f'(x) = y$. Ebből az egyenletből kifejezzük az x -et, mint az y függvénye: $x(y)$. Végezetül felírhatjuk a $g(y)$ függvényt:

$$g(y) = f(x(y)) - x(y) \cdot y.$$

Figyelem, matematikus ellentétes előjellel definiálják a Legendre-transzformációt, így különböző forrásokban különböző definíciókat találhattok.

Példaként számoljuk ki $f(x) = e^x$ függvény Legendre-transzformáltját!

$$y = f'(x) = e^x \rightarrow x(y) = \ln y.$$

$$g(y) = e^{\ln y} - \ln y \cdot y = y(1 - \ln y).$$

2. feladat Határozzuk meg az ideális gáz szabadenergiáját $F(T, V)$!

a) Vezessük le a szabadenergiából az állapotegyenletet!

b) Vezessük le a szabadenergiából az entrópiát!

Megoldás:

Első lépésként írjuk fel az egyatomos ideális fundamentális egyenletét!

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

Előző gyakorlat 6. feladatában a van-der Waals gázra felírtuk a fundamentális egyenletet. Abból az egyenletből $a \rightarrow 0$ és $b \rightarrow 0$ határesetben kaphatjuk meg az ideális gáz fundamentális egyenletét.

A szabadenergiát a belső energia Legendre-transzformációjával gyárthatjuk le. A három változó közül az elsőre, az entrópiára végezzük el a transzformációt. Az új változót deriválás segítségével definiálom

$$\frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V,n} = \frac{2}{3R} \frac{1}{n} \frac{n^{5/3}}{V^{2/3}} \exp \left[\frac{2}{3R} \left(\frac{S}{n} - c \right) \right] \equiv T.$$

Az új változót nem "y"-nal fogom jelölni, mert felismerem, hogy a derivált éppen a hőmérséklet. Ugyanis az I. és II. főtétel egyesített alakjából: $dU = T \cdot dS - p \cdot dV$ leolvashatjuk a következő derivált értékét:

$$\frac{\partial U}{\partial S} \Big|_V = T.$$

Következő lépés az entrópiát kifejezni a hőmérséklet segítségével:

$$S(T, V, n) = \frac{3Rn}{2} \ln \left(\frac{3RV^{2/3}T}{2n^{2/3}} \right) + cn.$$

Ennek a kifejezésnek is ismerősnek kell lennie múltóráról, ugyanis a 2. feladatban éppen ezt számoltuk ki. Akkor S_0 -ba több n függő tagot is beolvasztottunk.

Végezetül az új "g" függvény definiálása van hátra. Ezt a függvényt termodinamikában speciálisan F -fel jelölik, és szabadenergiának nevezik:

$$F(T, V, n) = U(S(T, V, n), V, n) - T \cdot S(T, V, n).$$

Behelyettesítések után adódik:

$$F(T, V, n) = \frac{3}{2}nRT - \frac{3RnT}{2} \ln \left(\frac{3RV^{2/3}T}{2n^{2/3}} \right) - cnT.$$

Ezzel megkaptuk az egyatomos ideális gáz szabadenergiájának kifejezését.

a) Vezessük le a szabadenergia differenciális alakját! Induljunk ki a $F(T, V, n) = U(S(T, V, n), V, n) - T \cdot S(T, V, n)$ egyenletből, melynek képezzük a differenciálját

$$dF = dU - dT \cdot S - T \cdot dS,$$

melybe az I. és II. főtételek egyesített alakját behelyettesítve:

$$dF = T \cdot dS - p \cdot dV - dT \cdot S - T \cdot dS = -dT \cdot S - p \cdot dV.$$

Innen a következő deriváltakat olvashatjuk le: $\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -S$ illetve $\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -p$.

Az állapotegyenlethez a nyomást kell kiszámolnunk:

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \frac{3RnT}{2} \frac{2}{3} \frac{1}{V}.$$

Innen a jól ismert $pV = nRT$ összefüggés adódik.

b) Az entrópia kiszámolásához a

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V$$

deriváltat kell kiszámolnunk. Számolás után az

$$S(T, V, n) = \frac{3Rn}{2} \ln \left(\frac{3RV^{2/3}T}{2n^{2/3}} \right) + cn$$

eredmény adódik.

A szabadenergiához hasonlóan más Legendre-transzformációkat is el tudunk végezni. Az így kapott termodinamikai potenciálokat az alábbi táblázat tartalmazza:

jelölés, név	definíció	természetes változók	parciális deriváltak
U , belső energia		S, V	$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right _V = T, \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right _S = -p \quad (dU = T dS - p dV)$
F , szabadenergia	$U - TS$	T, V	$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right _V = -S, \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right _T = -p \quad (dF = -S dT - p dV)$
H , entalpia	$U + pV$	S, p	$\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right _p = T, \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right _S = V \quad (dH = T dS + V dp)$
G , szabadentalpia	$U - TS + pV$	T, p	$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right _p = -S, \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right _T = V \quad (dG = -S dT + V dp)$

3. feladat Lássuk be a következő összefüggést!

$$\text{a) } \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T = V - TV\beta.$$

$$\text{b) } \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p = C_p.$$

Megoldás:

a) Induljunk ki az entalpia differenciális alakjából:

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dp.$$

Behelyettesítve a derivált számlálójába, a következő kifejezés adódik:

$$\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T = T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T + V \left. \frac{\partial p}{\partial p} \right|_T = T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T + V,$$

felhasználjuk a következő Maxwell-relációt: $\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$. A jobb oldalon felismerjük a hőtágulási együttható alakját: $\beta = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$. Így az alábbi alakra egyszerűsödik a feladat:

$$\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T = -T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p + V = -TV\beta + V.$$

b)

$$\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p + V \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_p = C_p + 0 = C_p,$$

ahol C_p az állandó nyomáson mért fajhő.

4. feladat Tudjuk, hogy valamely szilárd anyagra adott T hőmérsékleten igaz a

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = a + bp^2$$

összefüggés. (a, b pozitív állandók) Mennyi az entrópiaváltozás, ha a szilárd testet p_1 -ről p_2 nyomásra nyomjuk össze, miközben a hőmérséklet állandó?

Megoldás:

Itt is az egyik Maxwell-reláció segítségével átalakítjuk a bal oldalon szereplő kifejezést:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = -(a + bp^2).$$

A kért entrópiaváltozást megkapjuk, ha mindkét oldalt felintegráljuk nyomás szerint a kezdeti p_1 nyomástól a végállapot p_2 nyomásig:

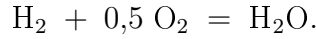
$$\Delta S = - \int_{p_1}^{p_2} dp(a + bp^2) = a(p_1 - p_2) + \frac{b}{3} (p_1^3 - p_2^3).$$

5. feladat Hidrogén és oxigéngáz reakciójában 1 mol folyékony halmazállapotú víz képződik. Ködös kémiai órák emléke alapján ilyenkor a képződéshők értékét érdemes kikeresni. A víz képződéshője $H = -286$ kJ/mol.

a) Milyen hőváltozás kíséri a reakciót?

- b) Mekkora a folyamat során a térfogati munka?
 c) Mennyivel változott a környezet entrópiája?

Megoldás: a) A következőkben néhány olyan gyakorlati példát nézünk, ahol a termodinamikai potenciálokat használhatunk a megoldáshoz. A víz az alábbi reakció során képződik:



A reakció állandó hőmérsékleten és nyomáson megy végbe. A hőváltozást az I. főtétel segítségével számolhatjuk: $Q = \Delta U - \Delta W$. A belső energia változás $\Delta U = U_{\text{víz}} - U_{\text{hidrogén}} - \frac{1}{2}U_{\text{oxigén}}$, ahol például $U_{\text{hidrogén}}$ 1 mól hidrogén belső energiáját jelöli. Mivel a kezdeti és végtermékek térfogata nem egyezik meg, ezért munka végzés is történik. Állandó nyomáson a munkavégzés $W = -p \cdot \Delta V$. A térfogatváltozás: $\Delta V = V_{\text{víz}} - V_{\text{hidrogén}} - 0,5V_{\text{oxigén}}$, ahol $V_{\text{hidrogén}}$ egy mól standard állapotú (100 kPa, 25 °C) hidrogén gáz térfogata. Ezek után már ki tudjuk számolni a reakciót kísérő hőváltozást:

$$Q = U_{\text{víz}} - U_{\text{hidrogén}} - \frac{1}{2}U_{\text{oxigén}} + pV_{\text{víz}} - pV_{\text{hidrogén}} - 0,5pV_{\text{oxigén}},$$

melyben felismerhetjük az entalpia kifejezéseket, például $H_{\text{víz}} = U_{\text{víz}} + pV_{\text{víz}}$.

$$Q = H_{\text{víz}} - H_{\text{hidrogén}} - \frac{1}{2}H_{\text{oxigén}}$$

A reakció során keletkező hőmennyiséget a megfelelő anyagmennyiség arányokkal vett entalpiákból számolhatjuk ki. Az entalpia egy potenciál, így nullszintjét szabadon választhatjuk. A kémiában az elemek entalpiáját szokás nullának választani. Így $H_{\text{oxigén}} = 0$ és $H_{\text{hidrogén}} = 0$. A víz entalpiáját szokás képződéshőnek nevezni, és ezt táblázatban kereshetjük meg. A reakciót kísérő hőváltozás $Q = -286$ kJ. Exoterm folyamat a rendszer hőt ad le a környezetének.

- b) A térfogati munka

$$W = -p(V_{\text{víz}} - V_{\text{hidrogén}} - 0,5V_{\text{oxigén}}).$$

A víz térfogata a gáz-halmazállapotú kiindulási anyagok mellett elhanyagolható.

$$W = \frac{3}{2}pV_{\text{ideális}} = \frac{3}{2}nRT = \frac{3}{2}(1 \cdot 8,314 \cdot 298) \text{ J} = 3,7 \text{ kJ}.$$

A számolásban $V_{\text{ideális}}$ 1 mól ideális gáz térfogatát jelöli standard állapotban (100 kPa, 25 °C).

- c) A környezetet entrópiaváltozása:

$$T\Delta S_{\text{környezet}} = -Q = -\Delta H.$$

Ahonnán

$$\Delta S_{\text{környezet}} = -\frac{\Delta H}{T} = \frac{286 \text{ kJ}}{298 \text{ K}} \sim 1 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}.$$

- 6. feladat** A nitrogén-pentoxid bomlásának egyenlete:



A folyamat során az entalpia változás $\Delta H = 110$ kJ/mol, a rendszer entrópiaváltozása $\Delta S = 470$ J/mol/K.

- a) Exoterm vagy endoterm a folyamat?

b) Spontán lejátszódik-e 300 K hőmérsékleten a folyamat?

Megoldás: a) A folyamat endoterm, hiszen az entalpiaváltozás pozitív. A környezetből hőt vonunk el a reakció során.

b) Spontán folyamat esetén az entrópiaváltozás pozitív. Csak azok a folyamatok játszódnak le spontán, melyek során az entrópia növekszik.

$$\Delta S_{\text{környezet}} + \Delta S_{\text{rendszer}} \geq 0 \quad (1)$$

$$-\frac{\Delta H_{\text{környezet}}}{T} + \Delta S_{\text{rendszer}} \geq 0 \quad (2)$$

$$\Delta H_{\text{környezet}} - T\Delta S_{\text{rendszer}} \leq 0 \quad (3)$$

Ha a hőmérséklet állandó, akkor a bal oldalon éppen a Gibbs-potenciál változása látható. Ahhoz hogy eldöntsük egy folyamat spontán lejátszódik-e a Gibbs-potenciál változást kell megnézni, ha az negatív, akkor lejátszódik, ellenkező esetben nem. Jelen esetben

$$\Delta G = \Delta H_{\text{környezet}} - T\Delta S_{\text{rendszer}} = 110 \text{ kJ/mol} - 300 \text{ K} \cdot 470 \text{ J/mol/K} = -30 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}.$$

A folyamat spontán lejátszódik. Látható, hogyha a hőmérséklet kellően alacsony, akkor a folyamat nem játszódik le.