

Megoldott termodinamika feladatok 4.

2. feladat*. Mivel a folyamat során a térfogat és a nyomás közötti kapcsolatot $p(V) = p_0 + A(V - V_0)$, amikor a térfogat $V > V_0$, az állapotegyenlet alapján a térfogat és a hőmérséklet közötti kapcsolatot a $[p_0 + A(V - V_0)]V = RT$ összefüggés adja meg. A V_1 végső térfogathoz T_1 hőmérséklet tartozik, melyre $[p_0 + A(V_1 - V_0)]V_1 = RT_1$. Ebből a kiindulási állapotot jellemző $p_0V_0 = RT_0$ összefüggést kivonva, $[(p_0(V_1 - V_0) + A(V_1 - V_0))]V_1 = R(T_1 - T_0)$. A $V_1 = V_1 - V_0 + V_0$ azonosságot használva a $\Delta V = V_1 - V_0$, $\Delta T = T_1 - T_0$ különbségek jelennek csak meg a kiindulása adatokon kívül:

$$p_0\Delta V + A\Delta V^2 + AV_0\Delta V = R\Delta T.$$

A térfogatváltozás tehát egyértelműen meghatározza a kezdő és végállapot hőmérsékletkülönbségét. Fordítva:

$$\Delta V = \frac{1}{2A} \left[\sqrt{(p_0 + AV_0)^2 + 4AR\Delta T} - (p_0 + AV_0) \right],$$

mert ΔV -t pozitívnak választottuk.

Mivel egy mól ideális gáz belső energiája $U = C_V T + \text{konstans}$, a belső energia megváltozása (hiszen az állapotjelző) a végállapot és a kezdőállapot belső energiájának a különbsége: $\Delta U = C_V \Delta T$.

A munka ezzel szemben függ a folyamatától. A gáz által végzett munka kvázisztatikus folyamatban $W_{\text{gáz}} = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$. A folyamatra jellemző lineáris $p(V)$ függvényt beírva

$$W_{\text{gáz}} = \int_{V_1}^{V_2} [p_0 + A(V - V_0)] dV = p_0\Delta V + \frac{A}{2}\Delta V^2,$$

ami szemléletesen az A meredekségű egyenes szakasz alatti terület (egy trapéz területe).

Az első főtétel szerint $\Delta U = Q + W = Q - W_{\text{gáz}}$ (W a gázon végzett munka), amiből a folyamat során felvett hő $Q = \Delta U + W_{\text{gáz}}$. Az eredményeket beírva

$$Q = C_V \Delta T + p_0\Delta V + \frac{A}{2}\Delta V^2.$$

A négyzetes tagot érdemes a ΔV -re vonatkozó másodfokú egyenletből lineárisokkal kifejezni:

$$Q = C_V \Delta T + \frac{R}{2}\Delta T + \frac{p_0 - AV_0}{2}\Delta V.$$

A hőmennyiséget a hőmérsékletkülönbséggel kell megadni, ha el szeretnénk dönteni, hogy létezik-e hőkapacitás erre a folyamatra. Az első két tag arányos ΔT -vel, a

harmadik azonban ΔV -t tartalmazza, amiről láttuk, hogy nem függ egyszerűen ΔT -től. A pontos alakot ΔV behelyettesítésével kapjuk:

$$Q = \left(C_V + \frac{R}{2} \right) \Delta T + \frac{p_0 - AV_0}{4A} \left[\sqrt{(p_0 + AV_0)^2 + 4AR\Delta T} - (p_0 + AV_0) \right].$$

A hőmennyiség tartalmazza a hőmérsékletkülönbség gyökét is, ezért ebben a folyamatban nem definiálható mólhő, hiszen akkor érvényesnek kellene lennie a $Q = C_A \Delta T$ összefüggésnek konstans C_A -val (ahol a A index utal a folyamat egy paraméterére).

Nagy térfogat- vagy hőmérséklet-változásra vezető folyamatokban tehát általában *nincs értelme a mólhő fogalmának*. Van azonban néhány kivétel, mint pl. a $A = p_0/V_0$ eset, vagyis, amikor a folyamat egyenese átmegy a p, V sík origóján. Ekkor a szögletes zárójel együtthatója eltűnik, és $Q \sim \Delta T$, amiből $C_{A=p_0/V_0} = C_V + R/2$. Még két másik ilyen kivétel is létezik: $A = 0$ az izobár folyamat, $A = \infty$ az izochor folyamat, melyekben a mólhő $C_p = C_V + R$, ill. C_V (ahogy a képletből megfelelő határértékképzéssel adódik).

I. megjegyzés: Ha ΔT kicsi, akkor

$$\begin{aligned} \sqrt{(p_0 + AV_0)^2 + 4AR\Delta T} &= (p_0 + AV_0) \sqrt{1 + \frac{4AR\Delta T}{(p_0 + AV_0)^2}} \approx \\ &\approx (p_0 + AV_0) \left(1 + \frac{2AR\Delta T}{(p_0 + AV_0)^2} \right), \end{aligned}$$

ahol használtuk a kis x -ekre érvényes $\sqrt{1+x} \approx 1+x/2$ összefüggést. A Q általános kifejezésében szereplő szögletes zárójel ezzel

$$\frac{2AR\Delta T}{p_0 + AV_0}$$

alakú lesz, azaz arányossá válik ΔT -vel. Ezt behelyettesítve

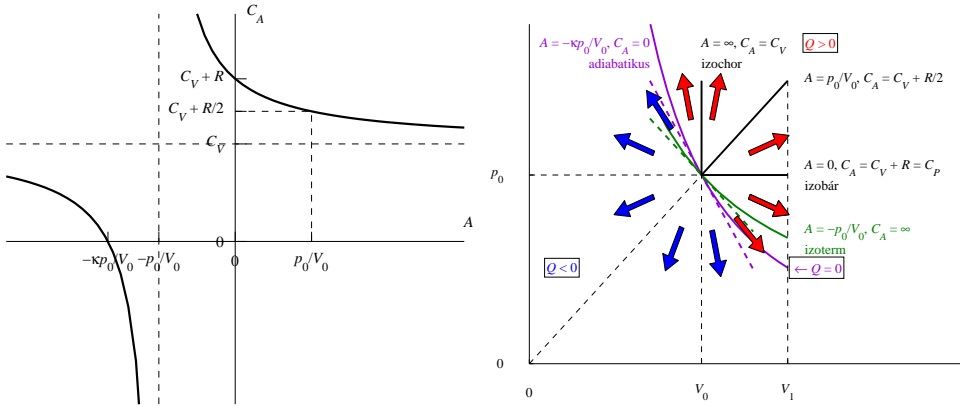
$$Q = \left(C_V + \frac{R}{2} + \frac{p_0 - AV_0}{p_0 + AV_0} \frac{R}{2} \right) \Delta T,$$

vagyis a mólhő

$$C_A = C_V + R \frac{p_0/V_0}{A + p_0/V_0}.$$

Tanulság: *infinitesimalisan rövid folyamatokra mindig létezik mólhő*. A mólhő a meredekségen kívül függ a kiindulási állapot adataitól is. Természetesen visszakapjuk a fent említett három kivételes esetet is a megfelelő A értékekre (lásd 1. ábra bal oldali képe).

II. megjegyzés: Érdekes észrevenni, hogy A -t nagy pozitív értékekről csökkentve, C_A nő, s tovább nő akkor is ha A negatívvá válik. Ekkor a folyamat egyenese



1. ábra. Bal: A C_A mólhő A -függése kis ΔT hőmérsékletváltozás esetén. Jobb: A folyamatok görbéi különböző A értékek mellett a $p - V$ diagramon és az adiabata szerepe a hőátadás előjelének meghatározásában.

csökkenő, növekvő térfogat esetén lefelé haladunk a p, V síkon. A meredekség abszolútértékét növelve, eljutunk a $A = -p_0/V_0$ meredekséig, amikor C_V formálisan végtelenné válik. Észrevéve, hogy a $p = RT/V$ izoterma meredeksége (deriváltja) a p_0, V_0 pontban $-RT/V_0^2 = -p_0/V_0$, ez természetessé válik, hiszen az izoterma mentén nincs hőmérsékletváltozás, miközben hőátadás természetesen történik. Ennél nagyobb abszolútértékű meredekségekre C_V negatív, de abszolútértékben csökken, ha $|A|$ tovább nő. Létezik egy olyan meredekség is, ahol C_V eltűnik, majd ennél nagyobb $|A|$ -ra előjelet vált. Az eltűnés feltétele: $A = -p_0/V_0 \cdot (R/C_V + 1) = -p_0/V_0 \cdot (C_V + R)/C_V = -p_0/V_0 \cdot C_P/C_V = -\kappa p_0/V_0$. Ez nem más, mint a $p = cV^{-\kappa}$ egyenletű adiabata meredeksége a p_0, V_0 pontban. Mivel az adiabata mentén nem történik hőátadás, itt a mólhőnek valóban el kell tűnnie.

Ha tehát egy adott pontból induló rövid folyamatban az adiabata érintőjénél kissé laposabb szögben haladunk lefelé, akkor negatív a mólhő, meredekebben haladva pozitív. Az izotermánál meredekebben lefelé haladó folyamatokban a hőmérséklet mindig csökken, a hőátadás előjelét a folyamat irányának a helyi adiabata érintőjéhez való viszonya határozza meg: akkor történik hőleadás, ha a ponton átmenő adiabatától lefelé távolodunk, s akkor hőfelvétel, ha felfelé (lásd 1. ábra jobb oldali képe). [A felfelé haladás ráadásul tetszőleges, pozitív szögű is lehet: míg az izoterma érintőjénél meredekebben haladunk lefelé, a mólhő negatív, de a hőmérséklet csökken, ha viszont az érintőnél kevésbé meredeken haladunk, akkor a mólhő pozitív, de a hőmérsékletváltozás is az, vagyis a mólhő végtelenné válása körüli előjelváltás a hőátadás előjelét nem változtatja, az pozitív marad mindig, amikor felfelé távolodunk az adiabatától.]

7. feladat*. Izoterm folyamatban $W_{\text{gáz}} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} nRT/V dV = nRT \ln V_2/V_1$. T_0 hőmérsékleten kétszeres összenyomás esetén $W_{\text{gáz}} = -nRT_0 \ln 2$. Ideális gáz belső energiája izoterm folyamatban nem változik: $\Delta U = 0$. Az I. főtétel alapján $Q = -nRT_0 \ln 2$, azaz hőt vonunk el. Az izoterm folyamat végén a gáz nyomása a kezdeti p_0 kétszerese $p = 2p_0$.

Innét adiabatikus tágulás következik az eredeti p_0 elérésig, mely valamilyen $V < V_0$ térfogatnál ér véget. Ebben a folyamatban $pV^\kappa = \text{állandó}$, ezért írhatjuk, hogy $2p_0(V_0/2)^\kappa = p_0V^\kappa$, amiből $V = V_0 2^{(1-\kappa)/\kappa} = V_0 2^{-0,4/1,4} = 2^{-0,29} = V_0/1,22 = 0,82V_0$. Ennek az állapotnak a hőmérséklete a p_0 $0,82V_0 = nRT$ állapotegyenletből $T = 0,82T_0$, hiszen igaz, hogy $p_0V_0 = nRT_0$.

Adiabatikus folyamatokban a munkát mindig a $Q = 0$ feltételből érdemes számolni, hiszen ilyenkor $W_{\text{gáz}} = -\Delta U$. Esetünkben $W_{\text{gáz}} = -C_V n(T - T_0) = -C_V n(0,82T_0 - T_0) = C_V n 0,18T_0 = 0,45nRT_0 = -\Delta U$.

A teljes folyamat adatai a egyes folyamatok jellemzőinek előjeles összege:

$$W_{\text{gáz}} = nRT_0(0,45 - \ln 2) = -0,24nRT_0, \quad \Delta U = -0,45nRT_0, \quad Q = -0,69nRT_0.$$

11. feladat*. a) Izochoor folyamatban a térfogat nem változik, nincs munkavégzés, az első főtétel szerint $\Delta U = Q$. A belső energia ugyan $U = C_V T - a/V$, de mivel a térfogat nem változik, a belső energia csak a kiindulási és a végállapot T_0 , ill. T hőmérséklete miatt változhat $\Delta U = C_V(T - T_0)$. A hőátadás $Q = C_V(T - T_0)$, a belső energia kifejezésében szereplő C_V állandó tehát valóban a van der Waals-gáz állandó térfogaton mért mólhője.

b) A nyomás állandó p_0 érték, így $W_{\text{gáz}} = p_0(V - V_0)$. A belső energia megváltozása viszont $\Delta U = C_V(T - T_0) - a(1/V - 1/V_0)$. Az átadott hőmennyiség az I. főtételből

$$Q = C_V(T - T_0) - a \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right) + p_0(V - V_0).$$

A nyomás nyomás állandósága miatt $p_0 = RT/(V - b) - a/V^2 = RT_0/(V_0 - b) - a/V_0^2$, amiből látszik, hogy a Q kifejezésében szereplő második és harmadik tag sem arányos a $T - T_0$ hőmérsékletkülönbséggel. A nagy megváltozások között zajló izobár folyamatra a van der Waals-gázban *nem létezik* C_p mólhő (szemben az ideális gázzal).

Kis $dT = T - T_0$, $dV = V - V_0$ változásokra a Q hőmennyiség

$$Q = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV + p_0 dV.$$

Az állapotegyenletből $p_0 = RT_0/(V_0 - b) - a/V_0^2$, s ezt beírva

$$Q = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV + \frac{RT_0}{V_0 - b} dV - \frac{a}{V^2} dV = C_V dT + \frac{RT_0}{V_0 - b} dV,$$

mert az a -val arányos tagok kiesnek. Másrészt p_0 állandóságát használva írhatjuk, hogy az állapotegyenlet jobb oldalán álló kétváltozós függvény növekménye eltűnik:

$$\frac{R}{V_0 - b} dT - \frac{RT_0}{(V_0 - b)^2} dV + \frac{2a}{V_0^3} dV = 0.$$

Ebből ki tudjuk fejezni az infintezimális térfogat- és hőmérsékletváltozás, dV és dT közötti kapcsolatot izobár folyamatban:

$$dV = \frac{\frac{R}{V_0 - b}}{\frac{RT_0}{(V_0 - b)^2} - \frac{2a}{V_0^3}} dT.$$

Ezt a hőmennyiség kifejezésébe beírva

$$Q = C_V dT + \frac{\frac{RT_0}{(V_0 - b)^2} R}{\frac{RT_0}{(V_0 - b)^2} - \frac{2a}{V_0^3}} dT = \left(C_V + \frac{R}{1 - 2\frac{a}{V_0^3} \frac{(V_0 - b)^2}{RT_0}} \right) dT.$$

Kis megváltozások esetén tehát létezik állandó nyomású mólhő:

$$\begin{aligned} C_p &= C_V + \frac{R}{1 - 2\frac{a}{V_0^3} \frac{(V_0 - b)^2}{RT_0}} \approx C_V + R \left(1 + 2\frac{a}{V_0^3} \frac{(V_0 - b)^2}{RT_0} \right) \\ &\approx C_V + R \left(1 + 2\frac{a}{V_0^3} \frac{V_0^2}{RT_0} \right) \approx C_V + R \left(1 + 2\frac{a}{p_0 V_0^2} \right). \end{aligned}$$

A közelítő egyenlőségek a és b kicsinségéből következnek. Van der Waals-gázra tehát nem igaz, hogy $C_p - C_V = R$, az állandó nyomáson mért mólhő nagyobb mint $C_V + R$, s a korrekció függ a rövid folyamat kiindulási állapotától is.