

Megoldott termodinamika feladatok 6.

2. feladat*. Az adiabaták egyenlete $T^\sigma(V - b) = \text{állandó}$ (ahol használtuk a $\sigma = C_V/R$ rövidítő jelölést), az izotermáké $p = RT/(V - b) - a/V^2$. A gáz által végzett munka az A és B állapotok között az állandó T hőmérsékletű izotermán $W_{\text{gáz}} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = RT \ln((V_B - b)/(V_A - b)) + a(1/V_B - 1/V_A)$, Ugyanezen két állapot között az $U = C_V T - a/V$ belső energia megváltozása $\Delta U = -a(1/V_B - 1/V_A)$. A két állapot közötti izoterm folyamat során a gáz által felvett hő $Q = \Delta U + W_{\text{gáz}} = RT \ln((V_B - b)/(V_A - b))$. Vegyük észre, hogy az a anyagi paraméter nem jelenik meg ebben a munkában.

Jelöljük a Carnot-folyamat legkisebb és legnagyobb térfogatát V_- -szal, ill. V_+ -szal. Határozzuk meg azt a V_2 hőmérsékletet, ahol a T_2 hőmérsékletű izoterm tágulás után az adiabatikus hőmérsékletcsökkenés elkezdődik, ha tudjuk, hogy V_+ -ban ér véget, ahol a hőmérséklet $T_1 < T_2$. Az adiabata egyenlete szerint $T_2^\sigma(V_2 - b) = T_1^\sigma(V_+ - b)$, amiből $V_2 - b = (T_1/T_2)^\sigma(V_+ - b)$. Hasonlóan, arra a V_1 hőmérsékletre, ahol a T_1 hőmérsékletű izotermán az adiabatikus melegeedés elkezdődik, kapjuk, hogy $V_1 - b = (T_2/T_1)^\sigma(V_- - b)$.

A T_2 hőmérsékleten a gáz által felvett hő a V_- és V_2 térfogat között $Q_{\text{fel}} = RT_2 \ln((V_2 - b)/(V_- - b))$, ami a fenti V_2 behelyettesítése után

$$Q_{\text{fel}} = RT_2 \ln \left[\left(\frac{T_1}{T_2} \right)^\sigma \frac{V_+ - b}{V_- - b} \right],$$

Mivel a leadott hőt a V_+ és V_1 közötti összenyomás során leadott hő abszolútértékének tekintjük $Q_{\text{le}} = -RT_1 \ln((V_1 - b)/(V_+ - b))$, ami V_1 behelyettesítése után

$$Q_{\text{le}} = RT_1 \ln \left[\left(\frac{T_1}{T_2} \right)^\sigma \frac{V_+ - b}{V_- - b} \right],$$

Mindkét hő függ attól, milyen anyagi minőségű van der Waals-gázzal van szó, hiszen függnak a C_V mólhőtől, és a b anyagi állandótól. A körfolyamat során a gáz által végzett munka $Q_{\text{fel}} - Q_{\text{le}}$, ami szintén függ az anyagi minőségtől.

A körfolyamat hatásfoka $\eta = (Q_{\text{fel}} - Q_{\text{le}})/Q_{\text{fel}} = 1 - Q_{\text{le}}/Q_{\text{fel}}$. Mivel a Carnot-folyamat két hőmennyiségében a logaritmikus tényező (mely az anyagi minőségtől is függ) azonos, ez a hányadosképzéskor kiesik, s azt kapjuk, hogy

$$\eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2},$$

Ezzel konkrét esetben illusztráltuk a termodinamika II. főtételét, miszerint a Carnot-körfolyamat hatásfoka *minden* anyaggal ugyanakkora.

5. feladat*. Lassú folyamatot feltételezve, a jó közelítéssel állandó, $T = 300\text{ K}$ hőmérsékletű szoba entrópiájának megváltozása a Q hőmennyiség leadása következtében $\Delta S_{\text{szoba}} = -Q/T$. A környezet, a légkör ugyanezt a hőt $T' = 270\text{ K} < T$ hőmérsékleten veszi át, ezért entrópiaváltozása $\Delta S_{\text{légkör}} = Q/T'$. A teljes entrópiaváltozás

$$\Delta S_{\text{teljes}} = \Delta S_{\text{szoba}} + \Delta S_{\text{légkör}} = Q \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) = Q \frac{T - T'}{TT'}$$

Mivel $T' < T$ és $Q > 0$, ez a kifejezés mindig pozitív. Ezzel illusztráltuk a II. főtétel entrópiaváltozással kapcsolatos formáját, miszerint zárt rendszerek *spontán* folyamataiban az entrópia *mindig növekszik*. (A nagy kiterjedésű légkör és a szoba együttese zárt rendszernek tekinthető, mivel összenergiája rövid idő alatt nyilván nem változhat.) Az, hogy magasabb hőmérsékletű alrendszerből hő az alacsonyabb hőmérsékletű környezet felé magától csak elszökhet, hétköznapi tapasztalat, és összhangban van azzal, hogy a hőmérsékletek spontán módon kiegyenlítődésre törekednek, a hőmérséklet intenzív mennyiség.

Számértékekkel: $\Delta S_{\text{szoba}} = -3000\text{ cal}/300\text{ K} = -10\text{ cal/K}$,
 $\Delta S_{\text{légkör}} = -3000\text{ cal}/270\text{ K} = 11,1\text{ cal/K}$, és $\Delta S_{\text{teljes}} = 0,11\text{ cal/K}$.

7. feladat*. A Celsius-fokban mért közös t hőmérsékletet abból a feltételből határozhatjuk meg most is, mint korábban, hogy a felvett és a leadott hő azonos, vagyis a rendszer zárt (mivel a tágulási munka elhanyagolható). A víz már többször használt adataival a felvett hő a 40 g-os jégkocka 10°C -kal való felmelegítéséből, a jég olvadási hőjéből és a kiolvadt víz t hőmérsékletűre melegítéséből adódik, cal-ban kifejezve: $0,5 \cdot 40 \cdot 10 + 40 \cdot 80 + 40 \cdot t$, a 300 g víz által leadott hő nagysága $300 \cdot 1 \cdot (20 - t)$, A kettő egyenlőségéből $3400 + 40t = 6000 - 300t$, amiből $340t = 2600$, azaz $t = 2600/340 = 7,65^\circ\text{C}$, vagyis $280,65\text{ K}$.

A jégkocka entrópiájának megváltozása az állandó fajhőjű folyamatokban a $cm \ln T_2/T_1$ összefüggést használva (cal/K egységben)

$$\Delta S_{\text{jég}} = \frac{1}{2} \cdot 40 \cdot \ln \frac{273}{263} + \frac{80 \cdot 40}{273} + 40 \cdot \ln \frac{280,65}{273} = 13,6\text{ cal/K},$$

A víz hűléséből adódó entrópiaváltozás

$$\Delta S_{\text{víz}} = -300 \ln \frac{293}{280,65} = -12,9\text{ cal/K},$$

A teljes entrópiaváltozás

$$\Delta S_{\text{teljes}} = \Delta S_{\text{jég}} + \Delta S_{\text{víz}} = 0,7\text{ cal/K},$$

Ismét látjuk, hogy zárt rendszerben zajló spontán folyamatok során a teljes entrópia növekszik.

11. feladat*. Az állapotegyenletből

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\kappa},$$

A

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

azonosság alapján a p kifejezését behelyettesítve

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{\alpha}{\kappa} - p_0 + \frac{1}{\kappa} \frac{V - V_0}{V_0} - \frac{\alpha}{\kappa} (T - T_0) = -p_0 + \frac{1}{\kappa} \frac{V - V_0}{V_0} + \frac{\alpha}{\kappa} T_0,$$

Ismerjük tehát a belső energia térfogat szerinti deriváltját, de tudjuk azt is, hogy hőmérséklet szerinti deriváltja

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = nC_V = \text{konstans},$$

Ezek ismeretében (egzakt differenciálegyenlet) a kétváltozós $U(T, V)$ belső energia függvény:

$$U = \frac{\alpha}{\kappa} T_0 V - p_0 V + \frac{1}{\kappa} \frac{V^2/2 - VV_0}{V_0} + nC_V T + \text{konstans},$$

A referencia állapothoz tartozó U_0 belső energiát bevezetve:

$$U - U_0 = \left(\frac{\alpha}{\kappa} T_0 - p_0\right) (V - V_0) + \frac{1}{\kappa} \frac{(V - V_0)^2}{V_0} + nC_V (T - T_0),$$

Ez a példa is mutatja, hogy a nyomásra vonatkozó állapotegyenlet a II. főtételből következő azonosság alapján meghatározza a *belső energiára vonatkozó termikus állapotegyenletet*. Az tehát nem lehet teljesen független a nyomási állapotegyenlettől.