

Emelt szintű termodinamika gyakorlat

I. éves BSc fizikushallgatók számára

(2004. őszi félévében írt anyag)

Ajánlott irodalom:

Herbert B. Callen: Thermodynamics (John Wiley and Sons, 1960)

Ryogo Kubo: Thermodynamics (North Holland, 1968)

Elméleti Fizika Példatár 2. 12-17. fejezetek

1. gyakorlat

1. feladat.

a.) Mekkora az ideális gáz hőkapacitása a $p = p_0 - \alpha V^2$ folyamatra?

b.) Mekkora a legnagyobb lehetséges hőmérséklet a fenti folyamatra?

Megoldás:

a.)

$$C_x = \left. \frac{DQ}{dT} \right|_x = ?$$

I. főtétel:

$$DQ = dU + pdV = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV + pdV$$

Behelyettesítve:

$$C_x = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V + \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_x$$

Ideális gázra, illetve mindig ha $p = f(V)T$ alakú: $\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = 0$

$$C_x = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_x$$

Ideális gázra: $C_V = \left. \frac{DQ}{dT} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$, így:

$$C_x = C_V + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_x$$

Eddig általános folyamatra igaz volt a levezetés. Most konkrétan a feladatban szereplő folyamatra:

$$p = p_0 - \alpha V^2$$

$$\frac{p - p_0}{V^2} = \alpha = \text{const.}$$

vagyis az állapotjelzők fenti kombinációjának állandósága határozza meg a folyamatot.
Az ideális gáz állapotegyenletébe beírva:

$$pV = nRT$$

$$(p_0 - \alpha V^2) V = nRT$$

$$p_0 V - \alpha V^3 = nRT \quad \left/ \frac{\partial}{\partial T} \right|_{\alpha}$$

$$p_0 \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{\alpha} - 3\alpha V^2 \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{\alpha} = nR$$

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{\alpha} = \frac{nR}{p_0 - 3\alpha V^2}$$

Beírva az általános képletbe:

$$C_{\alpha} = C_V + \frac{p_0 - \alpha V^2}{p_0 - 3\alpha V^2} nR$$

Házi feladat: Bizonyítsuk be a $p/V = \text{const}$ folyamatra $C_x = \frac{C_p + C_v}{2}$!

b.) Mekkora a legnagyobb lehetséges hőmérséklet a fenti folyamatra?

$$(p_0 - \alpha V^2) V = nRT$$

$$T(V^*) = \text{max.}$$

$$T(V) = \frac{(p_0 - \alpha V^2) V}{nR} = \frac{p_0 V - \alpha V^3}{nR}$$

A maximum szükséges feltétele:

$$\frac{dT(V)}{dV} = 0 = \frac{p_0 - 3\alpha V^2}{nR}$$

$$V^* = \sqrt{\frac{p_0}{3\alpha}}$$

$$T_{max} = T(V^*) = \frac{p_0 \sqrt{\frac{p_0}{3\alpha}} - \alpha \frac{p_0}{3\alpha} \sqrt{\frac{p_0}{3\alpha}}}{nR} = \frac{2p_0}{3nR} \sqrt{\frac{p_0}{3\alpha}}$$

2. feladat. Az úgynevezett *politróp folyamatokat* a $pV^m = \text{állandó}$ összefüggés jellemzi. ($m \in \mathbb{R}$) Ideális gáz esetén határozzuk meg az m paraméterű politróp folyamat mólhőjét! Vizsgáljuk meg, hogy m mely speciális értékeire kapjuk vissza már ismert folyamatok mólhőjét!

Megoldás: Az ideális gáz $pV = nRT$ állapotegyenletének felhasználásával a politróp folyamatot jellemző $pV^m = K$ összefüggést átírhatjuk olyan formába, hogy csak T -t, és V -t tartalmazza:

$$K = pV^m = nRTV^{m-1}, \quad \text{ahonnan} \quad TV^{m-1} = K'.$$

A térfogatot a hőmérséklet függvényének tekintve, és a második egyenlet mindkét oldalát T szerint deriválva azt kapjuk, hogy

$$V^{m-1} + (m-1)TV^{m-2} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_m = 0, \quad \text{tehát} \quad \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_m = \frac{V}{(1-m)T}.$$

Ezt az eredményt beírva az előző feladatban levezetett, ideális gázokra érvényes fajhő képletbe, a keresett mólhőre azt kapjuk eredményül, hogy

$$c_m = c_V + \frac{p}{n} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_m = c_V + \frac{R}{1-m}.$$

Látható, hogy a politróp folyamatok mólhője állandó, nem függ a gáz pillanatnyi állapotjelzőitől.

A következő táblázat azt foglalja össze, hogy különböző m értékek mellett milyen speciális folyamatok mólhőjét kaphatjuk meg:

| | | | |
|--------------------------------|---------------------------|-------------|---|
| $m = 0$ | $p = \text{áll.}$ | izobár | $c_0 = c_p = c_V + R$ |
| $m = 1$ | $pV = nRT = \text{áll.}$ | izoterm | $c_1 = \infty$ |
| $m = \kappa = \frac{c_p}{c_V}$ | $pV^\kappa = \text{áll.}$ | adiabatikus | $c_\kappa = c_V + \frac{R}{1-\kappa} = 0$ |
| $m \rightarrow \infty$ | $V = \text{áll.}$ | izochor | $c_0 = c_V$ |

3. feladat.

Mi az adiabata egyenlete

a.) Van-der-Waals gázra

b.) fotongázra

Megoldás:

a.)

A Van-der-Waals gáz állapotegyenlete:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - bn) = nRT$$

Belső energiája:

$$U = c_V m T - \frac{n^2 a}{V}$$

Az adiabatikus folyamatra:

$$0 = DQ = dU + p dV$$

Behelyettesítve a belső energiát és az állapotegyenletből kifejezett $p = \frac{nRT}{V-bn} - \frac{an^2}{V^2}$ -t:

$$0 = DQ = c_V m dT + \frac{n^2 a}{V^2} dV + \left(\frac{nRT}{V-bn} - \frac{an^2}{V^2} \right) dV$$

$$0 = c_V m dT + \frac{nRT}{V - bn} dV$$

Átrendezve

$$\frac{c_V m}{T} dT = -\frac{nR}{V - bn} dV$$

és $m/n = M$ móltömeget behelyettesítve kiintegrálva:

$$c_V \ln T + \text{const}_1 = -\frac{R}{M} \ln(V - bn) + \text{const}_2$$

$$\ln T^{c_V} + \ln(V - bn)^{R/M} = \text{const}_3$$

$$T^{c_V} (V - bn)^{R/M} = \text{const}$$

b.) fotongáz

A fotongáz állapotegyenlete és belső energiája:

$$p = \frac{1}{3} aT^4,$$

$$U = aVT^4.$$

Adiabataikus folyamatra:

$$DQ = dU + pdV = aT^4 dV + 4aVT^3 dT + \frac{1}{3} aT^4 dV = \frac{4}{3} aT^4 dV + 4aVT^3 dT = 0,$$

melyből a következő diff. egyenletet kapjuk:

$$-\frac{1}{3} \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}.$$

Integrálva:

$$\ln \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{1}{3}} = \ln \frac{T}{T_0}.$$

Másképpen írva:

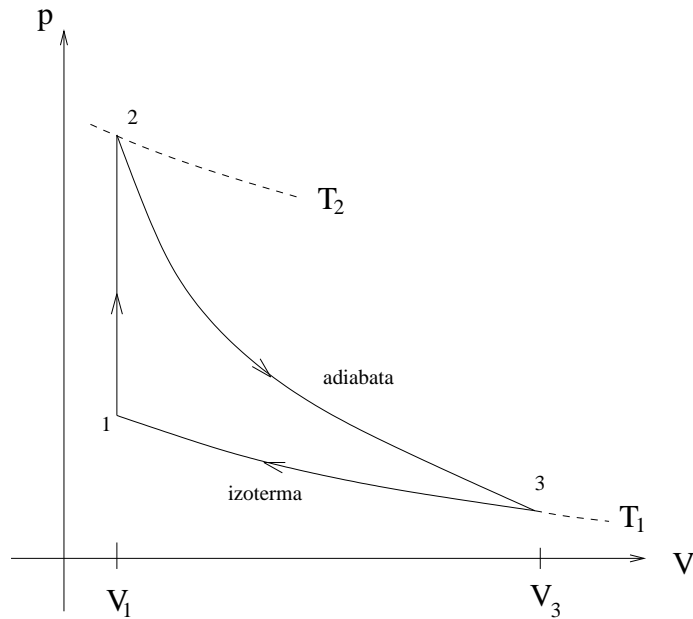
$$TV^{1/3} = \text{const}.$$

Az állapotegyenlet felhasználásával:

$$pV^{4/3} = \text{const}.$$

Házi feladat: ideális gáz adiabatája, $TV^{\gamma-1}$, ahol $\gamma = c_p/c_V$.

2. gyakorlat



1. ábra.

1. feladat.

Ideális gázon a következő körfolyamatot végezzük. Kezdetben a T_1 hőmérsékletű gáz nyomását állandó térfogaton addig növeljük, míg hőmérséklete $T_2 > T_1$ nem lesz. Ezután adiabatikusan kitágítjuk a gázt, amíg hőmérséklete ismét T_1 nem lesz. Végül izotermikusan összenyomva visszavisszük a gázt a kezdeti állapotba. Határozzuk meg a körfolyamat hatásfokát T_1 és T_2 függvényében! (Lásd az 1. ábrát).

Megoldás:

A hatásfok:

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{fel}}} = \frac{Q_{\text{fel}} - |Q_{\text{le}}|}{Q_{\text{fel}}}.$$

Az 1-2 folyamatban $V = \text{const}$, így

$$Q_{12} = c_V m (T_2 - T_1) > 0, \text{ felvesz.}$$

A 2-3 folyamat adiabatikus, így $Q_{23} = 0$.

A 3-1 folyamat izotermikus. Ezért ideális gázra $dU = 0$ és $DQ = dU + pdV = pdV$.

$$Q_{31} = \int p dV = \frac{m}{M} RT_1 \int_{V_1}^{V_3} \frac{1}{V} dV = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_1}{V_3} < 0, \text{ lead.}$$

Adiabatára ideális gáz esetén igaz: $T_1 V_3^{\gamma-1} = T_2 V_1^{\gamma-1}$. Így

$$Q_{31} = \frac{1}{\gamma-1} \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{T_1}{T_2} = c_V m T_1 \ln \frac{T_1}{T_2},$$

ahol felhasználtuk, hogy ideális gázra:

$$c_p - c_V = \frac{R}{M}.$$

Végül a hatásfok:

$$\eta(T_1, T_2) = 1 - \frac{|Q_{31}|}{Q_{12}} = 1 - \frac{|c_V m T_1 \ln \frac{T_1}{T_2}|}{c_V m (T_2 - T_1)} = 1 - \frac{T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Megjegyzés: Ez a hatásfok kisebb, mint a Carnot-körfolyamat hatásfoka.

Általános bevezető

Az I. és II. főtétel egyesített alakja ($DQ = TdS$, ahol S az entrópia):

$$dU = TdS + DW.$$

Gázok esetén:

$$dU = TdS - pdV.$$

Mérhető termodinamikai mennyiségek gázok esetén:

$$\begin{aligned} \text{állandó térfogaton mért hőkapacitás: } C_V &= T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V, & \text{mólhő: } c_V &= \frac{T}{n} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V, \\ \text{állandó nyomáson mért hőkapacitás: } C_p &= T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p, & \text{mólhő: } c_p &= \frac{T}{n} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p, \\ \text{hőtágulási együttható: } \alpha &= \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p, \\ \text{kompresszibilitás, izoterm: } \kappa_T &= -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T, & \text{adiabatikus: } \kappa_T &= -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S. \end{aligned}$$

2. feladat. Határozzuk meg a fenti mérhető termodinamikai mennyiségeket ideális gáz esetén!

Megoldás: Elevenítsük föl az ideális gáz állapotegyenleteit:

$$pV = nRT, \quad U = \frac{f}{2}nRT.$$

(a) *Állandó térfogaton mért mólhő:*

Az első főtételt, valamint az ideális gáz második állapotegyenletét felhasználva kapjuk, hogy:

$$c_V = \frac{1}{n} \left. \frac{\delta Q}{\partial T} \right|_V = \frac{1}{n} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V + p \underbrace{\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_V}_0 \right) = \frac{f}{2}R.$$

(b) *Állandó nyomáson mért mólhő:*

Az első állapotegyenletből adódik, hogy $\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{nR}{p}$, így az előző számoláshoz hasonlóan:

$$c_p = \frac{1}{n} \left. \frac{\delta Q}{\partial T} \right|_p = \frac{1}{n} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right) = \frac{f+2}{2}R = c_V + R.$$

(c) *Hőtágulási együttható:*

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}.$$

(d) *Izoterm kompresszibilitás:*

Az első állapotegyenlet szerint $\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = \frac{-nRT}{p^2}$, így:

$$\kappa_T = \frac{-1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = \frac{nRT}{p^2V} = \frac{1}{p}.$$

(e) *Adiabatikus kompresszibilitás:*

Legyen $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{f+2}{f}$. Az ideális gáz adiabatájának egyenlete $pV^\gamma = \text{állandó}$. A térfogatot a nyomás $V(p)$ függvényének tekintve, és az adiabata egyenletének mindkét oldalát differenciálva p szerint, azt kapjuk, hogy $V^\gamma + \gamma p V^{\gamma-1} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_S = 0$, ahonnan $\frac{\partial V}{\partial p} \Big|_S = \frac{-V}{\gamma p}$. Ezt felhasználva:

$$\kappa_S = \frac{-1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_S = \frac{1}{\gamma p} = \frac{\kappa_T}{\gamma}.$$

Néhány hasznos szabály parciális deriváltakkal kapcsolatban:

$$\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial x}, \quad \text{sorrend mindegy} \quad (1)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} \Big|_z = \frac{\partial f}{\partial y} \Big|_z \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z, \quad \text{bővítés} \quad (2)$$

$$\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z = \left(\frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z \right)^{-1}. \quad (3)$$

Ha az x, y, z változók nem függetlenek, azaz

$$f(x, y, z) = 0,$$

akkor a

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_{y,z} dx + \frac{\partial f}{\partial y} \Big|_{x,z} dy + \frac{\partial f}{\partial z} \Big|_{x,y} dz = 0$$

feltételből

$$\frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z = - \frac{\frac{\partial f}{\partial x} \Big|_y}{\frac{\partial f}{\partial y} \Big|_x},$$

és hasonló összefüggések adódnak az x, y és z felcserélésével. Ezek összeszorozása után kapjuk az ún. 3-as szabályt:

$$\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x \frac{\partial z}{\partial x} \Big|_y = -1, \quad \text{3-as szabály.} \quad (4)$$

Másképpen:

$$\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z = - \frac{\frac{\partial z}{\partial y} \Big|_x}{\frac{\partial z}{\partial x} \Big|_y}, \quad \text{3-as szabály más alakban.} \quad (5)$$

3. feladat.

Fejazzük ki mérhető mennyiségekkel (α és κ_T):

$$\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = ?$$

Megoldás:

Alkalmazzuk a 3-as szabályt!

$$\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = - \frac{\frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p}{\frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T} = - \frac{V\alpha}{-V\kappa_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}. \quad (6)$$

4. feladat.

Bizonyítsuk be, hogy

$$\left. \frac{\partial \alpha}{\partial p} \right|_T = - \left. \frac{\partial \kappa_T}{\partial T} \right|_p.$$

Megoldás:

A bal oldal:

$$\left. \frac{\partial \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\partial p} \right|_T = - \frac{1}{V^2} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p + \frac{1}{V} \frac{\partial^2 V}{\partial p \partial T}.$$

A jobb oldal:

$$- \left. \frac{\partial \left(-\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}{\partial T} \right|_p = - \frac{1}{V^2} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T + \frac{1}{V} \frac{\partial^2 V}{\partial p \partial T}.$$

Látható, hogy a két oldal azonos.

5. feladat.

Bizonyítsuk be, hogy

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

Megoldás:

Az I. főtételeből ($dU = TdS + pdV$):

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV.$$

Így

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + \frac{p}{T}, \quad (7)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V. \quad (8)$$

Mivel

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T},$$

a (7) és (8) egyenletekből következik

$$\left. \frac{\partial \left(\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}{\partial T} \right|_V + \left. \frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial \left(\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}{\partial V} \right|_T, \quad (9)$$

ami egyszerűsíthető, ha felhasználjuk, hogy

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

A (9) egyenletben lévő deriválások elvégzése után

$$- \frac{1}{T^2} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + \left. \frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T} \right|_V = 0.$$

Innen

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T^2 \left(\frac{1}{T} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - \frac{p}{T^2} \right) = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p.$$

Megjegyzés: Később a Maxwell-relációk segítségével egy egyszerűbb megoldást is láthatunk.

3. gyakorlat

Maxwell-relációk

I. és II. főtétel egyesített alakja:

$$dU = TdS - pdV.$$

Potenciálok származtatása:

| Potenciál a természetes változóival és neve | Teljes differenciálalak |
|---|----------------------------|
| $U(S, V, N)$ (belső energia) | $dU = TdS - pdV + \mu dN$ |
| $F(T, V, N)$ (szabad energia) | $dF = -SdT - pdV + \mu dN$ |
| $H(S, p, N)$ (entalpia) | $dH = TdS + Vdp + \mu dN$ |
| $G(T, p, N)$ (Gibbs-potenciál) | $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$ |

1. feladat.

Számoljuk ki az ideális gáz állapotegyenleteiből kiindulva az ideális gáz

- $S(U, V, n)$ entrópiáját,
- $U(S, V, n)$ belső energiáját és
- $F(T, V, n)$ szabadenergiáját az egyes termodinamikai potenciálok természetes változóinak függvényében!
- Ellenőrizzük, hogy a belső energia, ill. a szabadenergia parciális deriváltjai helyesen adják vissza az ideális gáz állapotegyenleteit!

Megoldás:

Az $U(S, V, n)$, $F(T, V, n)$, $H(S, p, n)$ és $G(T, P, n)$ termodinamikai potenciálok között a Legendre-transzformáció biztosít átjárást, és a termodinamikai potenciálok parciális deriváltjai a vizsgált termodinamikai közeg – esetünkben ideális gáz – állapotegyenleteit szolgáltatják. Jelen feladatban az állapotegyenletekből kiindulva kell meghatároznunk a potenciálokat, tehát matematikailag azzal a problémával állunk szemben, hogy határozzuk meg az $f(x, y)$ többváltozós függvényt a függvény $\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y(x, y)$ és $\left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x(x, y)$ parciális deriváltjainak ismeretében.

Ha a parciális derivált függvényekre teljesül a Young-tétel, akkor a fenti feladat egy additív konstans erejéig egyértelműen megoldható.

A számolásokat célszerűbb a fajlagos (mólszámra normált) mennyiségekkel végezni, mert így a változók száma eggyel csökken, és az így kiszámolt termodinamikai potenciálokra automatikusan teljesül, hogy elsőfokú homogén lineáris függvényeik extenzív változóiknak. A fajlagos mennyiségeket kisbetűvel jelöljük.

Az ideális gáz állapotegyenletei:

$$pv = RT, \quad u = \frac{f}{2}RT.$$

Melyik termodinamikai potenciál parciális deriváltjait tudnánk a legegyszerűbben meghatározni? Látható, hogy egyik állapotegyenlet sem tartalmazza az s fajlagos entrópiát. A belső energiából (Legendre-transzformációval) származtatott termodinamikai potenciálok mindegyike vagy T -től, vagy s -től függ, így a parciális deriváltak vagy magát s -et adják meg, vagy pedig s -től függenek. Tehát ezekből a potenciálokból származtatott állapotegyenletek mindenképpen tartalmazzák az s entrópia változót.

- (a) A legegyszerűbb megoldás az $s(u, v) = \frac{S(U, V, n)}{n} = S(u, v, 1)$ fajlagos entrópia függvény parciális deriváltjait meghatározni a természetes változók (u, v) függvényében. Az állapotegyenletek felhasználásával a parciális deriváltakra azt kapjuk, hogy:

$$\left. \frac{\partial s}{\partial u} \right|_v (u, v) = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, n} = \frac{1}{T} = \frac{fR}{2u}, \quad \left. \frac{\partial s}{\partial v} \right|_u (u, v) = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, n} = \frac{p}{T} = \frac{R}{v}.$$

Azonnal látszik, hogy a parciális deriváltak kielégítik a Young-tételt, hiszen a vegyes parciális deriváltak nullák. A parciális deriváltak integrálásával a fajlagos entrópia:

$$s(u, v) = s_0 + \int_{u'=u_0}^u \left. \frac{\partial s}{\partial u} \right|_v (u', v_0) du' + \int_{v'=v_0}^v \left. \frac{\partial s}{\partial v} \right|_u (u, v') dv' = R \left(\frac{f}{2} \ln \frac{u}{u_0} + \ln \frac{v}{v_0} \right) + s_0.$$

(Az integrálásnál az (u, v) paramétersíkon ki kell jelölnünk egy egyszerű görbét az (u_0, v_0) kezdőpont, és (u, v) végpont között, és erre az útra kell integrálni. Mi most az $(u_0, v_0) \rightarrow (u, v_0) \rightarrow (u, v)$ utat választottuk, ahol az első szakaszon v_0 állandó, a második szakaszon pedig u . Természetesen választhattunk volna más utat is, ez a végeredményt nem befolyásolja.)

Visszatérve a fajlagos mennyiségekről az extenzív mennyiségekre, az ideális gáz entrópiájára, mint a természetes változónak függvényére azt kapjuk, hogy:

$$S(U, V, n) = nR \ln \left(\frac{U^{\frac{f}{2}} V}{n^{\frac{f+2}{2}} u_0^{\frac{f}{2}} v_0} \right) + ns_0 = nR \ln (U^{\frac{f}{2}} V n^{-\frac{f+2}{2}}) + c,$$

ahol c határozatlan konstans, melynek értékét a továbbiakban zérusnak tekintjük. (Fizikailag c értékét a termodinamika harmadik főtétele rögzíti, mely értelmében $\lim_{T \rightarrow 0} S(T, \dots) = 0$. Ideális gáz esetén $U(T) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$ és $V(T) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$, így bármely s_0 valós paraméter esetén $S(T, \dots) \xrightarrow{T \rightarrow 0} -\infty$. Tehát az ideális gáz állapotegyenletei abszolút zérus hőmérséklet közelében ellentmondanak a termodinamika általános törvényeinek. Ennek ellenére az állapotegyenletek nem túl alacsony hőmérsékleten jól használhatóak, és a c konstans értéke eltűnik a termodinamikai potenciálokból származtatható állapotegyenletekből. Alacsony hőmérsékleten a kvantumeffektusok lényegesen módosítják az ideális gáz viselkedését, ideális kvantumgázokról a statisztika fizika keretein belül tanultok majd.)

- (b) Az $S(U, V, n)$ kifejezés algebrai átalakításával adódik a beső energiára, hogy:

$$U(S, V, n) = V^{-\frac{2}{f}} n^{1+\frac{2}{f}} \exp \left(\frac{2S}{fnR} \right).$$

- (c) Az $F(T, V, n)$ szabadenergiát Legendre-transzformáció segítségével kaphatjuk meg. A hőmérséklet:

$$T(S, V, n) = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, n} = \frac{2}{fR} \left(\frac{n}{V} \right)^{-\frac{2}{f}} \exp \left(\frac{2S}{fnR} \right), \quad \text{ahonnan} \quad S(T, V, n) = \frac{nfR}{2} \ln \left(\frac{TfR}{2} \left(\frac{V}{n} \right)^{\frac{2}{f}} \right).$$

Így az ideális gáz szabadenergiája:

$$F(T, V, n) = U(T, V, n) - TS = \frac{f}{2} nRT \left(1 - \ln \left(\frac{TfR}{2} \left(\frac{V}{n} \right)^{\frac{2}{f}} \right) \right).$$

- (d) Az $U(S, V, n)$ belső energiát az entrópia szerint parciálisan deriválva az energiára vonatkozó jól ismert állapotegyenlet átrendezett alakját kapjuk:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, n} = T = \frac{2}{fnR} V^{-\frac{2}{f}} n^{1+\frac{2}{f}} \exp \left(\frac{2S}{fnR} \right) = \frac{2U}{fnR}.$$

Az $F(T, V, n)$ szabadenergia V szerinti parciális deriváltja pedig a másik állapotegyenletet szolgáltatja:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, n} = -p = -\frac{nRT}{V}.$$

(Természetesen a másik két parciális derivált is helyes állapotegyenleteket ad.)

2. feladat.

Bizonyítsuk be, hogy

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

Ez a feladat volt már az előző gyakorlaton, de bonyolultabban. Most Maxwell-relációval oldjuk meg.

Megoldás:

Az I. és II. főtételek szerint:

$$dU = TdS - pdV,$$

Így

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

A 2. egyenlőségénél felhasználtunk a

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

Maxwell-relációt.

3. feladat.

Fejezzük ki mérhető mennyiségekkel:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = ?$$

Megoldás:

Alkalmazva a 3-as szabályt:

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

Számlálóban alkalmazva egy Maxwell-relációt ($-SdT - pdV$):

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = - \frac{\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V}{C_V/T} = - \frac{T\alpha}{C_V\kappa_T}.$$

Az utolsó egyenlőségénél felhasználtuk egy korábbi gyakorlat feladatát (lásd a (6) egyenletet).

4. feladat.

Fejezzük ki mérhető mennyiségekkel:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S = ?$$

Megoldás:

Alkalmazva a 3-as szabályt, majd egy Maxwell-relációt ($-SdT + Vdp$) a számlálóban:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S = - \frac{\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T}{\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p} = \frac{\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p}{C_p/T} = \frac{TV\alpha}{C_p}.$$

5. feladat.

Fejezzük ki mérhető mennyiségekkel:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T = ?$$

Megoldás:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T = T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T - p \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = -T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p + pV\kappa_T = -TV\alpha + pV\kappa_T.$$

A 2. egyenlőségénél egy Maxwell-relációt ($-SdT + Vdp$) használtunk.

6. feladat.

T_0 hőmérsékletű vízre mérések szerint:

$$V = a_1 - a_2p + a_3p^2,$$

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = a_4 + a_5p,$$

ahol a_1, a_2, a_3, a_4, a_5 ismert pozitív állandók. Növeljük a víz nyomását állandó T_0 hőmérsékleten p_1 -ről p_2 -re. Számítsuk ki a W munkavégzést és a ΔU belső energia változást!

Megoldás:

Mivel $DW = -pdV = -p(-a_2dp + 2a_3pdp)$, ezért

$$W = - \int_{p_1}^{p_2} (-a_2p + 2a_3p^2) dp = a_2 \frac{p_2^2 - p_1^2}{2} - \frac{2}{3} a_3 (p_2^3 - p_1^3).$$

A belső energia változás $\Delta U = Q + W$ és állandó T_0 hőmérsékleten

$$\begin{aligned} Q &= \int_{p_1}^{p_2} T_0 dS = T_0 \int_{p_1}^{p_2} \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T dp = -T_0 \int_{p_1}^{p_2} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dp = -T_0 \int_{p_1}^{p_2} (a_4 + a_5p) dp \\ &= -T_0 \left[a_4 (p_2 - p_1) + a_5 \frac{p_2^2 - p_1^2}{2} \right]. \end{aligned}$$

Végül a belső energia változás:

$$\Delta U = \frac{p_1^2 - p_2^2}{2} (a_2 - a_5T_0) - \frac{2}{3} a_3 (p_2^3 - p_1^3) - a_4T_0 (p_2 - p_1).$$

7. feladat.

Bizonyítsuk be, hogy

$$\left. \frac{\partial C_p}{\partial p} \right|_T = -TV \left(\alpha^2 + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right|_p \right).$$

Megoldás:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \left(T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p \right)}{\partial p} \right|_T &= T \frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = T \left. \frac{\partial \left(\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T \right)}{\partial T} \right|_p = -T \left. \frac{\partial \left(\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right)}{\partial T} \right|_p = -T \left. \frac{\partial (V\alpha)}{\partial T} \right|_p \\ &= -T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \alpha - TV \left. \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right|_p = -TV \left(\alpha^2 + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right|_p \right). \end{aligned}$$

4. gyakorlat

A Jacobi-determináns

Az $u(x, y)$ és $v(x, y)$ függvények Jacobi-determinánsa:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_y & \left. \frac{\partial v}{\partial x} \right|_y \\ \left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_x & \left. \frac{\partial v}{\partial y} \right|_x \end{vmatrix} = \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_y \left. \frac{\partial v}{\partial y} \right|_x - \left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_x \left. \frac{\partial v}{\partial x} \right|_y.$$

A Jacobi-determináns néhány tulajdonsága:

$$\frac{\partial(u, z)}{\partial(x, z)} = \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_z,$$

$$\frac{\partial(u, z)}{\partial(z, x)} = - \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_z,$$

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(p, q)} \frac{\partial(p, q)}{\partial(x, y)}.$$

1. feladat.

Igazoljuk, hogy

$$\kappa_S = \frac{C_V}{C_p} \kappa_T.$$

Megoldás:

$$\begin{aligned} -V\kappa_S &= \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S = \frac{\partial(V, S)}{\partial(p, S)} = \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, S)} = \\ &= \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \frac{1}{\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p} = \frac{C_V}{T} (-V\kappa_T) \frac{T}{C_p} = -V \frac{C_V}{C_p} \kappa_T. \end{aligned}$$

2. feladat.

Bizonyítsuk be, hogy

$$C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}. \quad (10)$$

Megoldás:

$$\begin{aligned} \frac{C_p}{T} &= \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} = \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, p)} = \left(\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T - \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \right) \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \\ &= \frac{C_V}{T} - \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \quad (\text{Maxwell-reláció: } -SdT - pdV) \\ &= \frac{C_V}{T} - \left(\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \right)^2 \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \quad (3\text{-as szabály}) \\ &= \frac{C_V}{T} - \left(\frac{-\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p}{\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T} \right)^2 \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = \frac{C_V}{T} - \frac{\left(\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right)^2}{\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T} = \frac{C_V}{T} - \frac{V^2\alpha^2}{-V\kappa_T}. \end{aligned}$$

Innen az állítás már következik.

3. feladat.

Elektrongázra $S = aT$, ahol $a = a(p, V)$ nem függ T -től explicit módon. Bizonyítsuk be, hogy

$$C_p - C_V \sim T^3.$$

Megoldás:

Az előző feladatban (10) egyenlet alapján a fajhők különbsége arányos T -vel, α^2 -tel és fordítva arányos κ_T -vel. A feladatban adott S entrópia függvény esetén:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T \sim T,$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = \frac{1}{V} \frac{1}{\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T} \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T.$$

Az utóbbi két tényező $1/T$ -vel ill. T -vel arányos. Így $\kappa_T \sim 1$. Végül

$$C_p - C_V \sim \frac{TT^2}{1} = T^3.$$

4. feladat.

Bizonyítsuk be, hogy ha C_V csak T -től függ, akkor az állapotegyenlet

$$p = A(V)T + B(V)$$

alakú.

Megoldás:

A feladat feltételéből következik, hogy a fajhő V térfogat szerinti deriváltja zérus:

$$0 = \left. \frac{\partial \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)}{\partial T} \right|_V = \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}.$$

Innen következik, hogy a p nyomás T -ben maximum elsőrendű, azaz $p = A(V)T + B(V)$.

5. feladat.

Bizonyítsuk be, hogy

$$\frac{\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_S}{\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p} = \frac{1}{1 - \gamma}, \quad \text{ahol } \gamma = C_p/C_V.$$

Megoldás:

$$\begin{aligned} \frac{\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_S}{\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p} &= \frac{-\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V}{\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T} = -\frac{C_V}{TV\alpha} \frac{1}{\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T} = -\frac{C_V}{TV\alpha} \frac{1}{\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V} \\ &= -\frac{C_V}{TV\alpha} \frac{1}{-\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = \frac{C_V}{TV\alpha} \frac{1}{V\alpha} (-V\kappa_T) = -\frac{C_V \kappa_T}{TV\alpha^2}. \end{aligned}$$

Az utóbbi alakot átírhatjuk a (10) összefüggés felhasználásával:

$$-\frac{C_V \kappa_T}{TV\alpha^2} = -\frac{C_V}{C_p - C_V} = \frac{1}{1 - \gamma}.$$

5. gyakorlat

Mágneses rendszerek

Az állapotegyenlet általános alakja és az I. ill. II. főtétel egyesített alakja mágneses rendszerre:

$$\begin{aligned}\mathbf{M} &= f(\mathbf{H}, T), \\ dU &= TdS + \mu_0 \mathbf{H}d\mathbf{M},\end{aligned}\tag{11}$$

ahol f egy az anyagra jellemző függvény, \mathbf{H} a mágneses térerősség és \mathbf{M} a mágnesezettség.

Egyszerűség kedvéért a továbbiakban homogén rendszereket vizsgálunk és skaláris mennyiségeknek tekintjük az M mágnesezettséget és a H térerősséget. Az M extenzív termodinamikai mennyiség intenzív párja H . Az anyag térfogatváltozását elhanyagoljuk.

Analógia van a mágneses rendszer és a gázok között:

$$\begin{aligned}M &\longleftrightarrow V, \\ \mu_0 H &\longleftrightarrow -p.\end{aligned}$$

1. feladat.

Mutassuk meg, hogy állandó térerősségen és állandó mágnesezettség mellett vett hőkapacitások különbsége:

$$C_H - C_M = \mu_0 T \chi_T V \left(\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_M \right)^2,\tag{12}$$

ahol a szuszceptibilitás:

$$\chi_T = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_T.$$

Megoldás:

$$\begin{aligned}\frac{C_H}{T} &= \frac{\partial(S, H)}{\partial(T, H)} = \frac{\partial(S, H)}{\partial(T, M)} \frac{\partial(T, M)}{\partial(T, H)} = \left(\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_M \left. \frac{\partial H}{\partial M} \right|_T - \left. \frac{\partial S}{\partial M} \right|_T \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_M \right) \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_T \\ &= \frac{C_M}{T} + \mu_0 \left(\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_M \right)^2 \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_T,\end{aligned}$$

ahol felhasználtuk a

$$\left. \frac{\partial S}{\partial M} \right|_T = \mu_0 \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_M$$

Maxwell-relációt. Innen már következik az állítás. $\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_M$ az állapotegyenletből határozható meg.

Megjegyzés: A szuszceptibilitás nagyjából független H -tól. Paramágnesre: $\chi_T > 0$, diamágnesre: $\chi_T < 0$.

2. feladat.

Ideális paramágneses anyag állapotegyenlete:

$$M = \frac{CVH}{T},$$

ahol C egy anyagi állandó. Számítsuk ki a $C_H - C_M$ hőkapacitások különbségét.

Megoldás:

A szuszceptibilitás:

$$\chi_T = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_T = \frac{C}{T}.$$

Az állapotegyenletből:

$$\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_M = \frac{M}{CV}.$$

Az előző feladat alapján:

$$C_H - C_M = \mu_0 T \frac{C}{T} V \frac{M^2}{C^2 V^2} = \mu_0 \frac{M^2}{CV} = \mu_0 \frac{CVH^2}{T^2}. \quad (13)$$

3. feladat.

Bizonyítsuk be, hogy ha egy anyag mágnesezettsége (állapotegyenlete)

$$M = Vf \left(\frac{H}{T} \right)$$

alakú, akkor az U belső energia nem függ M -től (csak T -től függ).

Megoldás:

A $dU = TdS + \mu_0 HdM$ főtétele alapján:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial M} \right|_T = T \left. \frac{\partial S}{\partial M} \right|_T + \mu_0 H = -\mu_0 \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_M = -\mu_0 T^2 \left. \frac{\partial (H/T)}{\partial T} \right|_M.$$

Az utóbbi egyenlőség

$$\left. \frac{\partial (H/T)}{\partial T} \right|_M = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_M - \frac{H}{T^2}$$

felhasználásával kapható. Ha $M = \text{const.}$, akkor $f(H/T) = \text{const.}$, azaz $H/T = \text{const.}$

Ezért

$$\left. \frac{\partial U}{\partial M} \right|_T = 0.$$

4. feladat.

Mágneses hűtés, adiabatikus lemágnesezés. Mennyit változik egy ideális paramágnes hőmérséklete, ha a teret dH értékkel megváltoztatjuk?

Megoldás:

Adiabatikus folyamatra $DQ = TdS = 0$.

$$0 = dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_H dT + \left. \frac{\partial S}{\partial H} \right|_T dH = \frac{C_H}{T} + \mu_0 \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_H.$$

Átrendezés után:

$$dT = -\frac{\mu_0 T}{C_H} \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_H dH = \frac{\mu_0 CVH}{C_H} \frac{1}{T} dH.$$

Az utóbbi egyenlőségnél felhasználtuk az ideális paramágnes $M = \frac{CVH}{T}$ állapotegyenletét.

Latható, hogy H csökkenésével T is csökken.

5. feladat.

Mérések szerint kis terekre ($H \rightarrow 0$) egy ideális paramágnes hőkapacitása $C_0 = B/T^2$, ahol B állandó. Hogyan változik a kezdetben T_1 hőmérsékletű és H_1 térben lévő anyag hőmérséklete, ha a teret $H_2 < H_1$ -re csökkentjük?

Megoldás:

Korábban láttuk, hogy ideális paramágnes U belső energiája nem függ M -tól. Ezért

$$C_M = \left. \frac{\partial U(M, T)}{\partial T} \right|_M = \frac{\partial U(T)}{\partial T} = C_0.$$

A hőkapacitás állandó H mellett (12) ill. (13) alapján:

$$C_H = C_M + \frac{\mu_0 CV H^2}{T^2} = \frac{B + \mu_0 CV H^2}{T^2}.$$

Az előző feladat szerint a hőmérséklet változása:

$$dT = \frac{\mu_0 CV H}{C_H} \frac{1}{T} dH = T \frac{\mu_0 CV H}{B + \mu_0 CV H^2} dH.$$

Ez egy differenciál egyenlet $T(H)$ függvényre:

$$\frac{dT}{T} = \frac{H}{B/(\mu_0 CV) + H^2} dH.$$

Integrálás után ($\int \frac{x}{a^2+x^2} = \frac{1}{2} \ln(a^2+x^2)$) kapjuk

$$T_2 = T_1 \sqrt{\frac{B + \mu_0 CV H_2^2}{B + \mu_0 CV H_1^2}}.$$

Látható, hogy $T_2 < T_1$ hiszen lemágnesezésnél $H_2 < H_1$. Ha $B \ll \mu_0 CV H_2^2$, akkor $T_2 \approx T_1 \frac{H_2}{H_1}$.

*

Készítette:
Pályi András, Cserti József és Tasnádi Tamás