Néhány összefüggés a termodinamikai állapotjelzők között

Bevezető

A makroszkopikus rendszerek termodinamikai jellemzéséhez használt állapotjelzők közötti összefüggések felírásához gyakran használják az inverz- és implicitfüggvény-tételt. Ezeknek „slampos” változtatát az alábbiakban szemlélteni fogjuk.

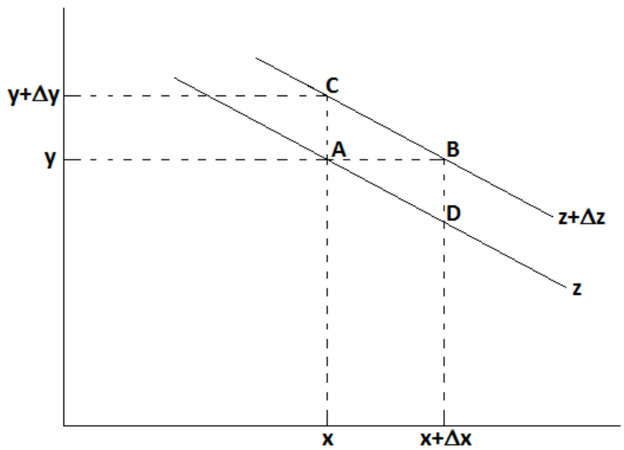
Tegyük fel, hogy egy makroszkopikus rendszer termodinamikai állapotát két állapotjelző értéke egyértelműen meghatározza (két állapotjelző értékének rögzítése egyúttal az összes többi állapotjelző értékét is meghatározza)! Legyen x, y és z három olyan állapotjelző, amelyek közül bármely kettő egyértelműen meghatározza a harmadik állapotjelző értékét is! Ekkor fennállnak az alábbiak:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

A fenti kifejezésben az indexek jelölik, hogy az adott függvénynek mi a másik változója, azaz pl. a $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$ kifejezés az $x(y, z)$ függvény y változó szerinti parciális deriváltját jelöli.

A fenti tételek helyessége az alábbi módon szemléltethető. Vegyünk fel a síkon egy derékszögű koordinátarendszert, amelynek tengelyeire az x illetve y állapotjelzők értékeit mérjük fel! A koordinátarendszer egy-egy pontjához így z-nek is meghatározott értéke tartozik. A z állapotjelző minden lehetséges értéke egy-egy görbét határoz meg a síkon. Minden egyes görbe olyan pontokon halad át, amelyekhez z-nek ugyanazon értéke tartozik. Felvesszük két ilyen, egymáshoz közel haladó görbének egy-egy rövid, egymással párhuzamosan futó egyenesnek tekinthető szakaszát.



Akár az AB, akár az AC szakaszon haladunk végig, z értéke Δz-vel változik meg:

$$\Delta z^{A\to B} = \Delta z^{A\to C}$$

$$\frac{\Delta z^{A\to B}}{\Delta x} \cdot \Delta x = \frac{\Delta z^{A\to C}}{\Delta y} \cdot \Delta y$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \cdot \Delta x = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \cdot \Delta y$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \cdot \frac{\Delta x}{\Delta y} = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

Mivel a két felvett egyenes párhuzamos, az AD szakaszon végighaladva x és y értéke ugyanannyival változik meg, mintha a CB szakaszon haladtunk volna végig. A két mennyiség változása Δx illetve $-\Delta y$. Az AD szakaszon végighaladva z értéke állandó, így az alábbit írhatjuk:

$$-\frac{\Delta x}{\Delta y} = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$$

Ennek felhasználásával az imént kapott kifejezésünk így írható:

$$-\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

Az itt szereplő $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$ kifejezést korábban $\frac{\Delta z^{A\to C}}{\Delta y}$ alakban írtuk fel, amely átírható $\left(\frac{\Delta y}{\Delta z^{A\to C}}\right)^{-1} = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x^{-1}$ alakra is. (Ezzel szemléltettük az inverzfüggvény-tételt.)

$$-\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x^{-1}$$

Átrendezve:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

(Így elkészültünk az implicitfüggvény-tétel szemléltetésével.)

Feladat: Egy olyan termodinamikai rendszert vizsgálunk, melynek állapotát a p, V, T állapotjelzők közül bármely kettőnek az értéke egyértelműen meghatározza. Bizonyítsuk be, hogy a rendszer állandó nyomás illetve állandó térfogat mellett mért hőkapacitásának különbségére teljesül az alábbi egyenlet:

$$C_p - C_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

(Megjegyzés: Ez az egyenlet nagyon érdektelennek tűnik. Az teheti érdekesebbé, hogy a benne szereplő öt mennyiség mindegyike relatíve könnyen és közvetlenül mérhető, így a helyessége a különböző rendszereken – például az ideálishoz közelebb vagy attól távolabb eső gázokon – empirikusan vizsgálható.)

Megoldás:

A hőtan I. főtétele szerint:

$$\delta Q = dU - \delta W = dU + pdV$$

A feladat szövege szerint a vizsgált rendszer bármely állapotjelzője, így a belső energiája is megadható a p, V, T állapotjelzők közül bármely kettőnek a függvényeként. Maga a belső energiát megadó függvény persze más és más aszerint, hogy mely állapotjelzők a változói. Ennek ellenére a függvényt minden esetben egyszerűen U-val fogjuk jelölni. Amikor a függvény parciális deriváltjait írjuk fel, a derivált mellé írt indexszel jelezzük azt, melyik állapotjelző a kérdéses függvény másik változója.

Az $U(T, V)$ függvény illetve az $U(T, p)$ függvény kis megváltozására az alábbiakat írhatjuk fel:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp$$

A fentiek alapján a rendszer által felvett hő az állapot kis megváltozása esetén az alábbi formákban írható fel:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \qquad (*)$$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + pdV$$

Az utóbbi egyenletben a p, V, T állapotjelzők mindegyikének megváltozása szerepel. Mivel azt feltételeztük, hogy ezek közül bármely kettőnek az értéke meghatározza a harmadikat, így a három állapotjelző megváltozása nem független, tehát pl. a térfogat dV megváltozása kifejezhető a hőmérséklet és a nyomás megváltozása segítségével:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \qquad (**)$$

Ezt beírva az iménti egyenletbe, a következőt kapjuk:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + p\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp\right] =$$
$$= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right] dp \qquad (***)$$

A C_V hőkapacitás durván szólva „a hőmérséklet egységnyi növeléséhez szükséges hőmennyiség, amennyiben a rendszer térfogata állandó”. Hasonlóan értelmezik a C_p hőkapacitást is. Azaz e mennyiségek definiáló egyenlete:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V$$

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p$$

A (*) és a (***) egyenletek alapján a hőkapacitásokra fennállnak az alábbiak:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (****)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (*****)$$

Mindehhez fontos hozzátenni, hogy a hőkapacitások bevezetésénél feltételezik, hogy a rendszer reverzibilis állapotváltozáson ment keresztül, azaz a felvett δQ hőmennyiség kifejezhető a hőmérséklet és az entrópiaváltozás szorzataként:

$$\delta Q = TdS$$

Az entrópiaváltozás a (*) egyenlet felhasználásával a következőképpen írható fel:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T}\right] dV$$

Mivel az entrópia a rendszer állapotjelzője, amelynek értékét a T, V állapotjelzők értéke egyértelműen meghatározza, az entrópiaváltozásra felírható:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

Az utolsó két egyenlet egybevetése alapján:

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T}$$

Ha e két egyenlet közül az elsőt V szerint, a másodikat T szerint parciálisan differenciáljuk, akkor a bal oldalon álló kifejezések a Young-tétel miatt egyenlőek, így a jobb oldalon álló kifejezések is megegyeznek:

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

Ebből átrendezéssel adódik:

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

Ezt és a C_V hőkapacitásra a (****) egyenletben szereplő kifejezést a (*) egyenletbe beírva a következőt kapjuk:

$$\delta Q = C_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \qquad (\#)$$

Következő lépésként a (***) egyenletet írjuk át a fentiekkel analóg módon. Az entrópiaváltozás (***) alapján így írható:

$$dS = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]dp$$

Az $S(T,p)$ függvény parciális deriváltjaira tehát fennáll:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]$$

Ha képezzük a fenti két egyenlet p illetve T szerinti parciális deriváltját, akkor a két másodrendű vegyes parciális derivált egyenlősége alapján a következőt kapjuk:

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

Átrendezve:

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

A most kapott kifejezést illetve a C_p hőkapacitásnak a (*****) egyenletben szereplő kifejezését a (***) egyenletbe beírva a következőre jutunk:

$$\delta Q = C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

Ez az egyenlet és a (#) egyenlet egyaránt a rendszer által felvett hőmennyiséget fejezi ki, tehát:

$$C_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

Ebben az egyenletben megint szerepel a p, V, T állapotjelzők mindegyikének megváltozása, így ezek közül az egyiket – például dV-t – kifejezhetjük a másik kettő segítségével. Ehhez a (**) formulát használhatjuk fel, így a következőt kapjuk:

$$C_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp\right] = C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

Átrendezve:

$$\left[C_V - C_p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dT + T\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dp = 0$$

Mivel T és p értéke egymástól függetlenül változtatható, és a fenti kifejezés minden esetben (amíg a változások kicsik) fennáll, így mind dT, mind dp együtthatójának nullának kell lennie. Az, hogy dp együtthatója nulla, az inverzfüggvény-tétel és az implicitfüggvény-tétel alapján is belátható. Vizsgáljuk meg annak következményét, hogy dT együtthatója is nulla!

$$C_V - C_p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0$$

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_p - C_V \quad (\#\#)$$

Az implicitfüggvény-tétel alapján:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{-1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}$$

Az inverzfüggvény-tétel segítségével ez tovább alakítható:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{-1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Ha ezt visszaírjuk a (##) egyenletbe, megkapjuk a bizonyítandó állítást:

$$C_p - C_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

(Megjegyzések: 1) Ha nem a hőkapacitások, hanem a fajhők vagy a mólhők különbségére vagyunk kíváncsiak, akkor a kapott egyenletet a tömeggel illetve az anyagmennyiséggel (mólszámmal) kell elosztanunk, mert a fajhő a hőkapacitás és a tömeg, a mólhő pedig a hőkapacitás és az anyagmennyiség hányadosa. 2) A látszat ellenére a $C_p - C_V$ különbség általában pozitív, ugyanis a $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ hányados általában negatív értékű (a nyomás növelése adott hőmérsékleten a rendszer összehúzódását eredményezi).)