

A TERMODINAMIKAI FORMALIZMUS ALKALMAZÁSAI EGYSZERŰ TERMODINAMIKAI RENDSZEREKRE

BELSŐ ENERGIA HŐMÉRSÉKLET- ÉS TÉRFOGATFÜGGÉSE

$U=U(T,V)$: foglalkoztunk vele korábban (ez nem fundamentális egyenlet)

A teljes differenciál:

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

A második parciális differenciálhányadost már ismerjük, így:

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

Az első parciális differenciálhányados a belső energia térfogat szerinti változását írja le. Szokás belső nyomásnak is nevezni. Jele: π_T

$$dU = \pi_T dV + C_V dT$$

Induljunk ki a fundamentális összefüggésből:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

Osszuk el mindkét oldalt dV -vel állandó T mellett:

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

Használjuk a szabadenergia bevezetésénél levezetett Maxwell-összefüggést:

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

Így:

$$\pi_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

Mivel a $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ differenciálhányados az α tágulási együtthatóval és a κ_T izoterm kompresszibilitással áll a következő kapcsolatban,

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

a végeredmény mérhető fizikai mennyiségekkel:

$$\pi_T = T \frac{\alpha}{\kappa_T} - p$$

Emlékszünk még?

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{és} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Két probléma:

Mennyi lesz a belső energia megváltozása, ha (T_1, V_1) állapotból (T_2, V_2) állapotúra változik a rendszerünk?

Fejezzük ki π_T -t ideális gázokra és reális gázokra is!

A belső energia megváltozása $(T_1, V_1) \rightarrow (T_2, V_2)$ változás során

Induljunk ki az $U=U(T,V)$ függvény teljes differenciáljából, azaz a

$$dU = \pi_T dV + C_V dT$$

egyenletből. Mérhető mennyiségekkel kifejezve

$$dU = \left(T \frac{\alpha}{\kappa_T} - p \right) dV + C_V dT$$

A folyamatot két lépésben hajtjuk végre:

Az első lépésben a hőmérséklet változik, a térfogat konstans:

$$(T_1, V_1) \rightarrow (T_2, V_1)$$

$$U(T_2, V_1) = U(T_1, V_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

Az második lépésben térfogat változik, a hőmérséklet konstans:

$$(T_2, V_1) \rightarrow (T_2, V_2)$$

$$U(T_2, V_2) = U(T_2, V_1) + \int_{V_1}^{V_2} \left(T \frac{\alpha}{\kappa_T} - p \right) dV$$

A két lépés összege:

$$\begin{aligned} U(T_2, V_2) &= U(T_1, V_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right) dV \\ &= U(T_1, V_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(T \frac{\alpha}{\kappa_T} - p \right) dV \end{aligned}$$

Vegyük észre: $U(T_2, V_1)$ kiesik!

Ideális gázok belső nyomása

$$\pi_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

Az ideális gáz állapotegyenletéből:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V}$$

Így π_T kifejezése:

$$\pi_T = T \frac{nR}{V} - p = p - p = 0$$

Ahogy azt sejtettük ...

A van der Waals reális gázok belső nyomása

Az állapotegyenletből p kifejezése után

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2},$$

a hőmérséklet szerinti differenciálhányados:

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

Így π_T kifejezése:

$$\pi_T = T \frac{nR}{V - nb} - p = \frac{nRT}{V - nb} - \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \right) = \frac{an^2}{V^2}$$

AZ ENTALPIA HŐMÉRSÉKLET- ÉS NYOMÁSFÜGGÉSE

Az entalpia megváltozása $(T_1, p_1) \rightarrow (T_2, p_2)$ változás során

$H=H(S, p)$: most a fundamentális egyenletből induljunk ki!

$$dH = TdS + Vdp$$

Fogjuk fel S -t, mint T és p függvényét és helyettesítsük be dS teljes differenciált az egyenletbe:

$$dH = T \left(\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT \right) + Vdp$$

Rendezzük át az egyenletet:

$$dH = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \right) dp$$

Megmutatható, hogy reverzibilis hőátadási folyamatokra:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p,$$

Emlékezzünk: H fundamentális egyenletét állandó p mellett dT -vel osztjuk!
Vagy tudjuk, hogy állandó p mellett, ha nincs egyéb munka:

$$dq = C_p dT.$$

valamint a szabadentalpiánál bevezetett Maxwell-összefüggés:

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

Behelyettesítés után:

$$dH = C_p dT + \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right) dp = C_p dT + V(1 - \alpha T) dp$$

Az integrálás két lépésben történik, hasonlóan a belső energiánál látottakhoz.

ÁBRA: Denbigh

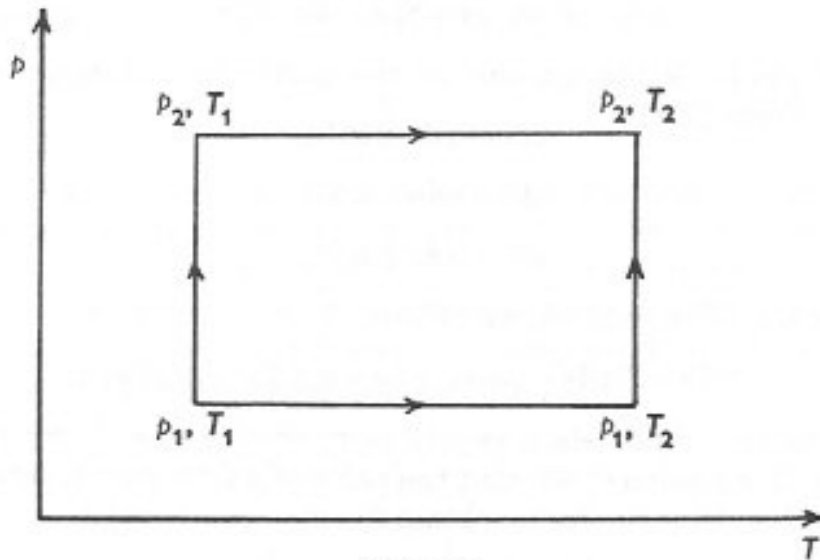


Fig. 15

Az eredmény:

$$\begin{aligned} H(T_2, p_2) &= H(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{p_1}^{p_2} \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right) dp \\ &= H(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{p_1}^{p_2} V(1 - \alpha T) dp \end{aligned}$$

Vezessük le ideális gázra és reális gázra is az eredményt (otthon)!

AZ ENTRÓPIA HŐMÉRSÉKLET- ÉS NYOMÁSFÜGGÉSE, ILLETVE HŐMÉRSÉKLET- ÉS TÉRFOGATFÜGGÉSE

Az $S(T, V)$ függvény

$S(T, V)$ függvényre kiindulunk a fundamentális egyenletből:

$$dU = -pdV + TdS$$

Az egyenletet állandó V mellett dT -vel osztjuk:

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

Ebből

$$\frac{C_V}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V,$$

melyet a teljes differenciál kifejezésében használhatunk:

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

Mivel

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

a teljes differenciál

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\alpha}{\kappa_T} dV$$

Integrálás után a $(T_1, V_1) \rightarrow (T_2, V_2)$ változásra:

$$S(T_2, V_2) = S(T_1, V_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = S(T_1, V_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{\alpha}{\kappa_T} dV$$

Az $S(T, p)$ függvény

$S(T, p)$ függvényre kiindulunk a fundamentális egyenletből:

$$dH = Vdp + TdS$$

Az egyenletet állandó p mellett dT -vel osztjuk:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

Ebből

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p,$$

melyet a teljes differenciál kifejezésében használhatunk:

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

Mivel

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

a teljes differenciál

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

Integrálás után a $(T_1, p_1) \rightarrow (T_2, p_2)$ változásra:

$$S(T_2, p_2) = S(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = S(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \alpha V dp$$

Ideális gázok példája:

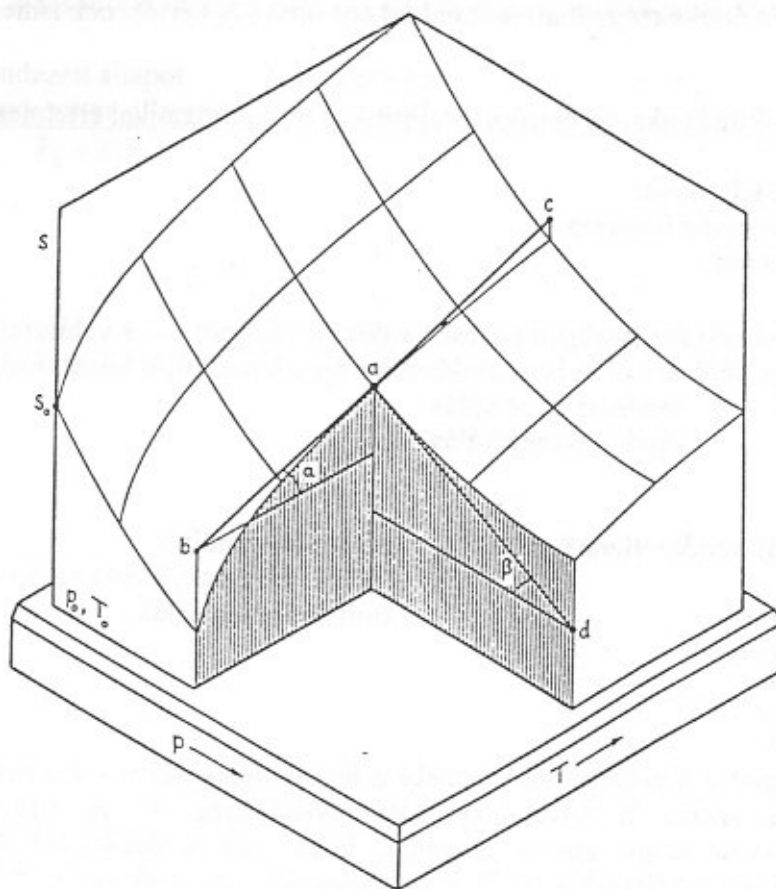
T, p függés

$$S(T_2, p_2) = S(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp = S(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \frac{nR}{p} dp$$

Mivel C_p független T -től ideális gázokra:

$$S(T_2, p_2) = S(T_1, p_1) + C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} - nR \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = S(T_1, p_1) + C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

ÁBRA: RM jegyzet



Az $S(p, T)$ függvény ideális gázokra

T, V függés

$$S(T_2, V_2) = S(T_1, V_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = S(T_1, V_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV$$

Mivel C_V független T -től ideális gázokra:

$$S(T_2, V_2) = S(T_1, V_1) + C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = S(T_1, V_1) + C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

A HŐKAPACITÁSOK KÜLÖNBSÉGE

Tudjuk, hogy reverzibilis hőátadási folyamatokra

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad \text{és} \quad \frac{C_v}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v .$$

Felírjuk az entrópia T és V szerinti teljes differenciálját,

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

majd az egyenletet osztjuk dT -vel állandó p mellett:

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

A szabadenergiából származtatott Maxwell-egyenlet:

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

Így:

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

Vagyis:

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

Mérhető mennyiségekkel:

$$C_p - C_v = TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T}$$

Fejezzük ki a különbséget ideális gázokra (otthon)!

A SZABADENERGIA ÉS A SZABADENTALPIA NEVEZETES VÁLTOZÁSAI

$A(T,V)$

A szabadenergia fundamentális egyenlete:

$$dA = -SdT - pdV$$

Integrálás után egy egyszerű TD-i rendszer $(T_1, V_1) \rightarrow (T_2, V_2)$ változására:

$$A(T_2, V_2) = A(T_1, V_1) - \int_{T_1}^{T_2} SdT + \int_{V_1}^{V_2} pdV ,$$

vagy

$$\Delta A = - \int_{T_1}^{T_2} SdT + \int_{V_1}^{V_2} pdV .$$

Figyelem: $S(T)$ és $p(V)$ ismerete szükséges!

$G(T,p)$

A szabadentalpia fundamentális egyenlete:

$$dG = -SdT + Vdp$$

Integrálás után egy egyszerű TD-i rendszer $(T_1, p_1) \rightarrow (T_2, p_2)$ változásra:

$$G(T_2, p_2) = G(T_1, p_1) - \int_{T_1}^{T_2} SdT + \int_{p_1}^{p_2} Vdp ,$$

vagy

$$\Delta G = - \int_{T_1}^{T_2} SdT + \int_{p_1}^{p_2} Vdp$$

Figyelem: $S(T)$ és $V(p)$ ismerete szükséges!

Kémiai reakciók standard szabadentalpia- és szabadenergia-változása

Egy kémiai reakcióban (általános reakcióegyenlet) a reakció standard szabadenergia-változása, illetve szabadentalpia-változása:

$$\Delta_r A^\circ = \sum_B \nu_B A_{m,B}^\circ$$
$$\Delta_r G^\circ = \sum_B \nu_B G_{m,B}^\circ$$

Gibbs-Helmholtz összefüggések: kapcsolat U és A , illetve H és G között

$$A = U - TS = U + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V$$

$$G = H - TS = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

A differenciálás elvégzésével könnyen belátható, hogy a fenti egyenletek ekvivalensek a következővel:

$$\left(\frac{\partial A/T}{\partial T} \right)_V = -\frac{U}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial G/T}{\partial T} \right)_p = -\frac{H}{T^2}$$

A fenti egyenletek természetesen bármely folyamat szabadenergia- vagy szabadentalpia-változására alkalmazhatóak. Ne feledjük: $\Delta G = G_2 - G_1$!

Tehát, kémiai reakció standard szabadentalpia-változására a Gibbs-Helmholtz egyenlet alakja:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = \Delta_r H^\circ + T \left(\frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T} \right)_p$$