

Fenomenologikus termodinamika

A TételWiki wikiből

Tartalomjegyzék

- 1 Az egyensúly állapota, nulladik főtétel, hőmérséklet
 - 1.1 Nulladik főtétel
 - 1.2 Empirikus hőmérsékleti skálák
 - 1.3 Hőmennyiség
- 2 Első főtétel
- 3 Entalpia, reakcióhő
- 4 Különböző anyagok hőkapacitása
 - 4.1 Egyatomos gázok
 - 4.2 Kéttatomos gázok
 - 4.3 Többatomos gázok
 - 4.4 Szilárd anyagok
- 5 Állapotegyenletek
 - 5.1 Ideális gáz
 - 5.2 Van der Waals gáz/reális gáz
 - 5.3 Fotongáz
- 6 Speciális folyamatok ideális gázzal
 - 6.1 Izoterm folyamat
 - 6.2 Izochor folyamat
 - 6.3 Izobár folyamat
 - 6.4 Adiabatikus folyamat
 - 6.5 Politróp folyamat
 - 6.6 Joule-kísérlet
- 7 Reális gázok
 - 7.1 Gay-Lussac kísérlet
 - 7.2 Joule-Thomson kísérlet
- 8 Carnot-körfolyamat
- 9 Az entrópia fogalma, második főtétel
 - 9.1 Clausius féle megfogalmazás
 - 9.2 Kelvin féle megfogalmazás
 - 9.3 A két megfogalmazás ekvivalenciája
 - 9.4 Következmény reverzibilis Carnot-folyamatra nézve
 - 9.5 A termodinamikai hőmérsékleti skála
 - 9.6 Irreverzibilis Carnot-körfolyamat
 - 9.7 Clausius-egyenlőtlenség
 - 9.8 Az entrópia termodinamikai fogalma
- 10 A fundamentális egyenlet
- 11 Legendre-transzformáció, termodinamikai potenciálok
- 12 Szabadenergia
- 13 Maxwell-relációk
- 14 Szabadentalpia, kémiai affinitás
 - 14.1 Izoterm-izobár egyensúly, kémiai reakciók
- 15 Az Euler-féle összefüggés, Gibbs-Duhem reláció
- 16 Hőerőgépek
 - 16.1 Gázturbina
 - 16.2 Otto-motor
 - 16.3 Dízelmotor
- 17 Harmadik főtétel
- 18 Alacsony hőmérsékletek előállítás

- 19 Fázisátalakulások termodinamikai tárgyalása
 - 19.1 Általánosan
 - 19.2 A folyadék-gáz átalakulás a VdW egyenlet alapján
- 20 Fázisegyensúlyok
 - 20.1 Gibbs féle fázisszabály
 - 20.2 Fázisdiagramok
 - 20.3 Clausius-Clapeyron egyenlet

Az egyensúly állapota, nulladik főtétel, hőmérséklet

Nulladik főtétel

A tapasztalat azt mutatja, hogy minden egyes termodinamikai kölcsönhatáshoz tartozik egy jellemző tulajdonság, amelynek a két testre vonatkozó egyenlősége az egyensúly szükséges és elegendő feltétele. Az ilyen tulajdonságokat **empirikus intenzitásparaméterek**nek nevezzük. Ez a termodinamika **nulladik főtétele**.

Jellemző intenzitásparaméterek:

Közelhatás	Intenzitásparaméter
Mechanikai	Nyomás
Anyagi	Kémiai potenciál
Elektrosztatikus	Elektrosztatikus potenciál
Hőhatás	Hőmérséklet

Empirikus hőmérsékleti skálák

Egy ilyen intenzitásparaméter a **hőmérséklet** is. Ha két test termikus kapcsolatban van, akkor energia áramolhat közöttük. Az **empirikus hőmérséklet** fogalom tehát:

- Termikus kapcsolatban lévő A és B testek energiát adhatnak át egymásnak. Ha az A ugyanannyi energiát ad át B-nek, mint B az A-nak, akkor azt mondjuk, hogy egyensúlyban vannak és hőmérsékletük egyenlő.
- Ha nincsenek egyensúlyban, akkor annak a testnek nagyobb a hőmérséklete, amely több energiát ad át a másiknak, mint amit a másik egyidejűleg visszaad neki. A nagyobb hőmérsékletű test ekkor tehát energiát veszít.

Ezzel még csak a kisebb-nagyobb kapcsolatot és az egyenlőséget állapítottuk meg, a tulajdonképpeni metrikánk hiányzik. Ezt önkényes választással lehet megválasztani. A legelterjedtebb empirikus skálák:

Celsius-skála: 101,325kPa légköri nyomáson a víz forráspontja 100°C, a jég olvadáspontja pedig 0°C, a beosztás a két hőmérséklet különbségének századrésze.

Kelvin-skála: Más néven ideálisgáz-skála. Az ideális gáz nyomása és hőmérséklete között $T=Cp$ lineáris kapcsolatot feltételezve a nullapont természetesen adódik $0K=-273,15^{\circ}C$ -nak, szükség van még egy pontra a skála meghatározásához, ez az az igen jól reprodukálható hőmérséklet lett, amikor 610,5Pa hármasponti nyomáson a víz, a vízgőz és a jég egyensúlyban van, 0,01°C hőmérsékleten. A Kelvin fok egyenlő a víz hármaspontjához tartozó hőmérséklet 273,16-od részével. Így a Celsius és a Kelvin skála beosztása azonos. Az átváltás: $T_K = 273,15 + T_C$

Hőmennyiség

A tapasztalat szerint a makroszkopikus testek melegítéskor/hűtéskor bekövetkező energiaváltozás egyenesen arányos a hőmérsékletváltozással:

$$\Delta E = C\Delta T$$

Ahol a **C hőkapacitás**. Az itt szereplő $\Delta E = Q$ munkavégzés nélküli belső energia változást pedig **hőmennyiségnek**

nevezzük. Magát a folyamatot, vagyis a munkavégzés és mozgásmennyiség átadás nélküli energiaátadást pedig **hőközlésnek**.

Első főtétel

Az első főtétel az energiamegmaradást fejezi ki. Egy termodinamikai rendszer belsőenergiáját kétféleképpen lehet megváltoztatni, hőközléssel és munkavégzéssel. Differenciális változás esetén:

$$dE = \delta Q + \delta W$$

Itt $\delta Q > 0$ ha a rendszer hőt vesz fel, $\delta W > 0$ ha a környezet munkát végez a rendszeren.

A főtétel kifejezésében a belső energia független állapotváltozók függvénye, megváltozásának értéke csak a kezdeti és a végponttól függ, azt mondjuk, hogy a belső energia **állapotfüggvény**, vagy **teljes differenciál**. Ezzel szemben a munka és a hőátadás **útfüggvények**, értékük függ a folyamat pontos lezajlásától. A munka lehet térfogati munka $-p dV$, de lehet egyéb munka is, mint például az elektromos áram munkája. Állandó térfogaton a belsőenergia változása egyéb munkavégzés nélkül egyenlő a hőátadással:

$$dE = \delta Q_V$$

Entalpia, reakcióhő

Az entalpia definíció szerint:

$$H = E + pV$$

Az entalpia megváltozása:

$$dH = dE + d(pV) = \delta Q - pdV + \delta W_{\text{egyeb}} + pdV + V dp = \delta Q + \delta W_{\text{egyeb}} + V dp$$

Vagyis ha nincs egyéb munka, akkor állandó nyomáson az entalpia megváltozása egyenlő a hőátadással:

$$dH = \delta Q_p$$

Ez az entalpiát különösen alkalmassá teszi kémiai reakciók tanulmányozására, hiszen ezek általában állandó nyomáson (légköri nyomáson) mennek végbe.

Az **elektrokémia főtétele** kimondja, hogy az entalpiaváltozás csak a reakcióban lévő anyagok kezdő és végállapotától függ, a reakció lefolyásától nem. Ez nyilvánvalóan következménye az első főtételnek, de történetileg előbb mondták ki. Ez azt jelenti, hogy ha ugyanahhoz a végállapothoz a kezdeti állapotból több különböző reakción keresztül is el lehet jutni, akkor az entalpiaváltozás szempontjából mindegy, hogy melyik ment végbe.

Különböző anyagok hőkapacitása

Általában kétféle hőkapacitásról szokás beszélni, az állandó nyomáson és az állandó térfogaton mérhetőről. A különböző anyagok hőkapacitásának becslése legegyszerűbben az ekvipartíció tétele segítségével tehető meg. Ez viszont már nem a fenomenologikus termodinamika tárgya, hanem a kinetikus elméleté és a statisztikus fizikáé. Ezért ezt itt nem vezetjük be külön, csak alkalmazzuk.

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} \text{ és } C_p = \frac{\partial H}{\partial T}$$

Egyatomos gázok

Az ekvipartíció tételből:

$$C_V = \frac{3}{2}Nk \text{ és } C_p = \frac{5}{2}Nk$$

A kettő különbsége (**Robert-Mayer egyenlet**):

$$C_p - C_V = Nk$$

Kéttomos gázok

A kéttomos gázok esetében valamivel bonyolultabb a helyzet. Alacsony hőmérsékleten (100K alatt) a moláris hőkapacitásuk $3R/2$, vagyis mintha csak translációs mozgást végeznének, szobahőmérséklet környékén a moláris hőkapacitásuk $5R/2$, mert ekkor már a forgási szabadsági fokok is megjelennek, magas hőmérsékleten (1000K felett) pedig $7R/2$, ekkor már ugyanis a rezgési szabadsági fokok is megjelennek. Ez a tapasztalat a klasszikus ekvipartíció tételnek ellent mond, értelmezése a kvantummechanika segítségével lehetséges. Lásd a Kvantumstatistikák-nál.

Többatomos gázok

Szobahőmérsékleten moláris hőkapacitásuk közelíthető $3R$ -ként. Általában a helyzet bonyolultabb, akárcsak az előző esetben.

Szilárd anyagok

Szilárd anyagokat független 3D-s oszcillátorokként elképzelve a moláris hőkapacításra $3R$ adódik. Ez már az ekvipartíció előtt ismert tapasztalati törvény, a **Dulong-Petit szabály**. Azonban ez sem lesz mindig igaz, alacsony hőmérsékleten a kvantumos effektusok miatt a hőkapacitás csökken, 0K hőmérséklethez tartva 0-hoz tart.

Állapotegyenletek

Valamilyen összefüggés a makroszkopikus paraméterek között.

Ideális gáz

A gáz ideális, ha pontszerűek a részecskéi, és nem hatnak kölcsön egymással. Ebből kifolyólag a gáz annál ideálisabb, minél melegebb és ritkább.

$$pV = NkT = nRT$$

Van der Waals gáz/reális gáz

$(p + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = nRT$ ahol a, b anyagi állandók, melyek rendre a gáz kölcsönhatásait, illetve a gázzészecskék méretét jellemzik.

Fotongáz

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

Speciális folyamatok ideális gázzal

Izoterm folyamat

$$dT = 0$$

$$pV = konst.$$

$$Q = -W = \int \frac{nRT}{V} dV = nrT \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right)$$

Izochor folyamat

$$dV = 0$$

$$\frac{p}{T} = konst.$$

$$Q = C_V(T_2 - T_1)$$

Izobár folyamat

$$dp = 0$$

$$\frac{V}{T} = konst.$$

$$W = -p(V_2 - V_1)$$

$$Q = C_p(T_2 - T_1)$$

Adiabatikus folyamat

$$\delta Q = 0$$

$$TV^{\frac{C_p}{C_V}-1} = TV^{\gamma-1} = konst.$$

$$W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$$

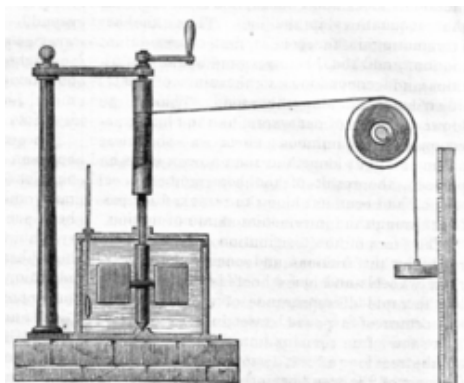
Politróp folyamat

$$pV^n = konst.$$

az előzők ennek spec. esetei

Joule-kísérlet

- Ez nem jó helyen van!



Joule egy higannyal töltött edényt lyukas falakkal részekre osztott. Az egyes térrészekben lapátok forogtak, a tengelyre helyezett tárcsa peremén ható forgatónyomaték hatására. A lapátok forgásba hozták a folyadékot, amely belső súrlódás folytán felmelegedett. Joule azt tapasztalta, hogy adiabatikus változás esetén ugyanakkora külső

munka mindig ugyanakkora T_2 hőmérsékletre melegítette fel a folyadékot T_1 -ről.

Reális gázok

Gay-Lussac kísérlet

A Gay-Lussac kísérletben egy adiabatikusan elzárt edényben lévő gázt egy elválasztó fal hirtelen kivételével hagyjuk szabadon tágulni. Ideális gáz hőmérséklete ekkor nem változna. A reális gázok viszont hűlnek.

Joule-Thomson kísérlet

A Joule-Thomson berendezés egy hőszigetelő henger, melynek két végén két mozgatható dugattyú van, középen pedig egy válaszfal. Kezdetben az egyik dugattyú a válaszfalnál van, a másik dugattyú és a válaszfal között pedig gáz van. Ezek után a gázt átpréseljük a válaszfalon, a vége az a dugattyú lesz a válaszfalnál, amelyik az előbb messze volt tőle, amelyik eredetileg közel volt, az pedig távol lesz. A hőszigetelő edény miatt hőátadás nincs:

$$E_2 - E_1 = p_1V_1 - p_2V_2$$

vagyis

$$H = konst.$$

az entalpia megváltozása:

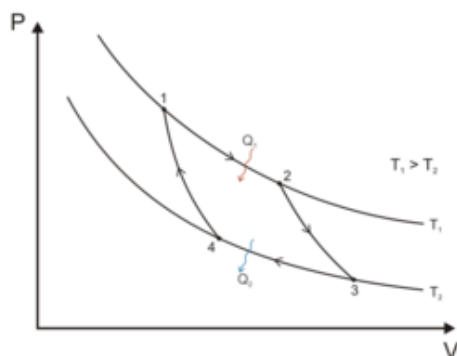
$$0 = dH = \frac{\partial H}{\partial V}dV + \frac{\partial H}{\partial T}dT$$

Innen

$$dT = -dV \frac{\frac{\partial H}{\partial V}}{\frac{\partial H}{\partial T}}$$

ez ideális gázra 0 lenne, ha viszont a gázcseppkék kölcsönhatásait is figyelembe vesszük(mint a VdW egyenlet), akkor a jelenség megérthető(a gáz melegedhet és hűlhet is).

Carnot-körfolyamat



A folyamat szakaszai:

- 1-2 izoterm
- 2-3 adiabatikus
- 3-4 izoterm
- 4-1 adiabatikus

"Elméleti" megvalósítás: 1-es hőtartály T_1 hőmérsékletű, innen vesz fel a hőerőgép Q_1 -et 2-es hőtartály $T_2 < T_1$ hőmérsékletű, ide ad le a hőerőgép Q_2 -t

A Carnot-folyamat hatásfoka:

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

az utolsó egyenlőség ideális gázra érvényes.

Reverzibilis Carnot-folyamat: ellenkező irányba is végbemehet (hűtőgép, hőszivattyú modellje)

Az entrópia fogalma, második főtétel

A tapasztalat szerint a legtöbb termodinamikai folyamat nem megfordítható, vagyis **irreverzibilis**, ezen alapul a második főtétel.

Clausius féle megfogalmazás

Nem hozható létre olyan hőerőgép, amelyben a hő külső munkavégzés nélkül a hidegebb test felől a melegebb felé áramolna.

Kelvin féle megfogalmazás

Nem hozható semmilyen géppel sem olyan folyamat, amely során egy test hőt veszít és ez a hő 100%-os hatásfokkal munkává alakul.

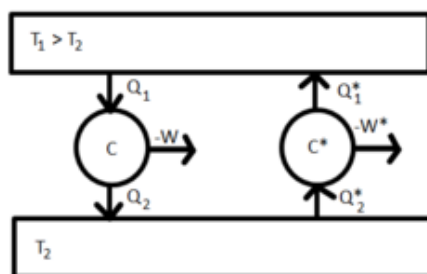
A két megfogalmazás ekvivalenciája

fordított Carnot-gép + Kelvin-gép = Clausius-gép

direkt Carnot-gép + Clausius-gép = Kelvin-gép

Következmény reverzibilis Carnot-folyamatra nézve

A második főtétel egyik fontos következménye, hogy a reverzibilis Carnot-folyamat hatásfoka anyagi minőségtől független.



Biz.: Tekintsünk egy C direkt Carnot-gépet η hatásfokkal és egy vele azonos hőtartályokból dolgozó C^* fordított Carnot-gépet $\eta^* < \eta$ hatásfokkal. A C gép a T_1 hőmérsékletű tartályból Q_1 hőt von el, $-W = \eta Q_1$ munkát végez, és $Q_2 = -(1 - \eta)Q_1$ hőt ad le a $T_2 < T_1$ hőmérsékletű tartálynak. A C^* gép beállításait válasszuk meg úgy, hogy a T_1 hőmérsékletű tartálynak éppen $Q_1^* = -Q_1$ hőt adjon le. Ekkor C^* gép $-W^* = \eta^* Q_1^* = -\eta^* Q_1$ munkát végez, és a T_2 hőmérsékletű tartályból $Q_2^* = -(1 - \eta^*)Q_1^* = (1 - \eta^*)Q_1$ hőt vesz fel. A két gép együttes munkája ekkor $-W - W^* = (\eta - \eta^*)Q_1 > 0$. Ellentmondásra jutottunk a második főtétellel, mert ez a végzett munka egyenlő e teljes hőfelvétellel. Hasonlóan beáltható, hogy $\eta^* > \eta$ sem lehetséges. Az oldhatja fel az ellentmondást, ha $\eta = \eta^*$ anyagi minőségtől függetlenül, így a korábban ideális gázokra írt hatásfok általánosan is helyes. Ezek szerint a

reverzibilis Carnot-féle körfolyamatra a **redukált hő** összege nulla:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

A termodinamikai hőmérsékleti skála

A reverzibilis Carnot-folyamat hatásfokának anyagi minőségtől való függetlensége lehetővé teszi egy anyagi minőségtől független termodinamikai hőmérsékleti skála definiálását. Két alappont (a víz forráspontja T_2 és a jég olvadáspontja T_1) ismeretében készíthetünk egy Carnot-gépet, ennek hatásfoka megmérhető Q_1 és Q_2 megmérésével. A két hőmérséklet különbségét Kelvin nyoimán 100 részre osztjuk. Ekkor:

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} = 0,26799$$

$$T_1 - T_2 = 100K$$

Ezek ismeretében T_2 és ismeretlen T között a Q -k megmérésével meghatározott hatásfokból meghatározható a hőmérséklet:

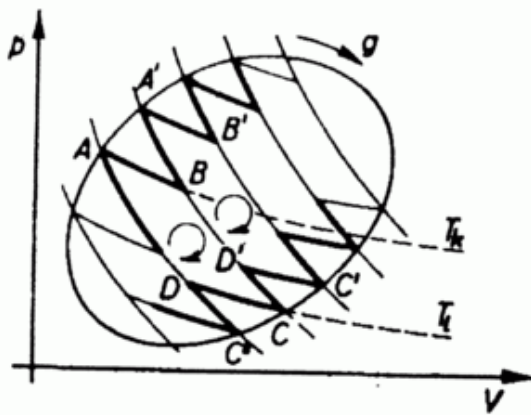
$$T = \frac{T_2}{1 - \eta}$$

Irreverzibilis Carnot-körfolyamat

Természetesen az irreverzibilis Carnot-körfolyamat hatásfoka a reverzibilisnél kisebb, következésképpen irreverzibilis Carnot-folyamatra:

$$\frac{Q_{1,irr}}{T_1} + \frac{Q_{2,irr}}{T_2} < 0$$

Clausius-egyenlőtlenség



Tetszőleges körfolyamat sok kicsi Carnot-folyamatra bontható, hiszen az ellentétes irányba mutató részek kiejtik egymást. Ebből következik, hogy tetszőleges folyamatra:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

ahol az egyenlőség reverzibilis folyamat esetén áll fenn.

Az entrópia termodinamikai fogalma

Az, hogy $\frac{\delta Q}{T}$ mennyiség körintegrálja reverzibilis folyamatra nulla, lehetővé teszi egy új, potenciál jellegű mennyiség bevezetését. Ez az entrópia:

$$S_B = S_A + \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

vagy differenciálisan:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Ez a definíció csak egy additív konstans erejéig definiálja az entrópiát, az entrópiakonstans a kvantummechanika és a statisztikus fizika segítségével lesz majd kiszámítható. Ha tekintünk egy rendszert, amely A-ból B pontba irreverzibilis úton jut, illetve képzeletben jusson vissza A-ba reverzibilisen, ekkor a teljes körfolyamat is irreverzibilis:

$$\oint \frac{\delta Q_{irr}}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q_{irr}}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{rev}}{T} < 0$$

vagyis

$$S_B - S_A > \int_A^B \frac{\delta Q_{irr}}{T}$$

zárt rendszer esetén $\delta Q_{irr} = 0$ ekkor **irreverzibilis folyamatban a rendszer entrópiája csak nőhet**, az egyensúly feltétele az entrópia maximuma.

A főtétel megfogalmazása az entrópia segítségével tehát:

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\delta Q_{irr}}{T}$$

ahol az egyenlőség reverzibilis folyamatra teljesül.

A fundamentális egyenlet

Az első főtétel:

$$dE = \delta Q + \delta W$$

A második főtétel szerint

$$\delta Q \leq TdS$$

térfogati munka esetén:

$$\delta W_V = -pdV$$

anyagtranszportoz tartozó munka:

$$\delta W_V = -\mu dN$$

A fundamentális egyenlet:

$$dE \leq TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

Legendre-transzformáció, termodinamikai potenciálok

Ahogy korábban az entalpia esetében láttuk, bizonyos problémákat érdemes a (belső) energia helyett más reprezentációban tárgyalni. Ez a termodinamika statisztikus alapozása szempontjából azt jelenti, hogy az egyes problémákhoz más-más sokaságot érdemes választani. A különböző reprezentációknak megfelelő termodinamikai potenciálok között matematikailag a Legendre-transzformáció teremt kapcsolatot.

Energia	E
Entalpia	H=E+pV
Szabadenergia	F=E-TS
Szabadentalpia(Gibbs-potenciál)	G=E-TS+pV

A megfelelő fundamentális egyenletek:

$$dE \leq TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$dH \leq TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$dF \leq -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$dG \leq -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i$$

Szabadenergia

Izoterm-izochor egyensúlyba a szabadenergia minimális, ahogy az előző pont megfelelő egyenlőségéről leolvasható.

Izoterm esetben:

$$dF \leq \delta W$$

ahol W a rendszeren végzett munka. Így a szabadenergia a rendszerből kinyerhető maximális munkát méri. Reverzibilis izoterm folyamat esetén pedig a szabadenergia-változás jelentkezik munkaként.

Maxwell-relációk

A fundamentális egyenletek reverzibilis esetét véve(vagyis amikor egyenletek és nem egyenlőségek), a Young-tételt alkalmazva, felírható pl.:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p}$$

vagyis:

$$\frac{\partial T}{\partial p} = \frac{\partial V}{\partial S}$$

az ilyen alakú összefüggéseket Maxwell-relációknak nevezzük. Könnyen leolvashatók a potenciálok

differentiáljaiból.

Szabadentalpia, kémiai affinitás

Izoterm-izobár egyensúlyban a rendszer szabadentalpiája minimális.

Izoterm-izobár folyamatokban a rendszeren végzett kémiai munka

$$dG \leq \sum_i \mu_i dN_i$$

Izoterm-izobár reverzibilis folyamatban a szabadentalpia-változás alakul át munkává.

Izoterm-izobár egyensúly, kémiai reakciók

Legyenek a,b különböző fázisok, az anyagmegmaradás szerint:

$$dN_i^a = -dN_i^b$$

Ekkor a $dG=0$ egyensúlyi feltétel a következőt adja:

$$\mu_i^a = \mu_i^b$$

Önként végbemenő folyamatok szabadentalpia csökkenéssel járnak $dG < 0$, eszerint a fázisból b fázisba akkor lesz átmenet, ha

$$\mu_i^a > \mu_i^b$$

Hasonló módon, az, hogy egy kémiai reakció lejátszódik-e spontán, a szabadentalpia csökkenés előjelétől függ, nem a reakcióhőtől(entalpiaváltozástól) ahogy ezt régen tévesen hitték.

Az Euler-féle összefüggés, Gibbs-Duhem reláció

A homogén függvényekre érvényes Euler-tétel szerint:

$$E = \frac{\partial E}{\partial S} S + \frac{\partial E}{\partial V} V + \sum_i \frac{\partial E}{\partial N_i} N_i$$

Innen:

$$E = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i$$

Ezt nevezik **Euler-féle összefüggésnek**. Ennek teljes differenciálja:

$$dE = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_i d\mu_i N_i + \sum_i \mu_i dN_i$$

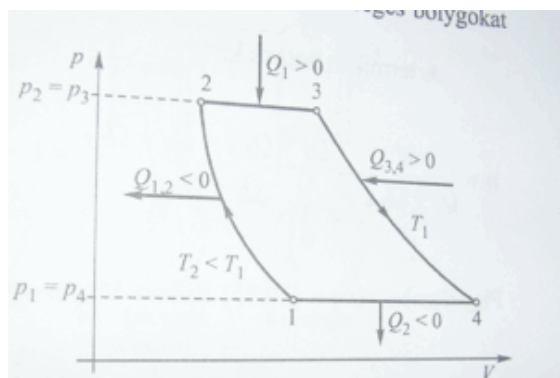
Ezt összevetve a fundamentális egyenlettel kapjuk a

$$SdT - Vdp + \sum_i d\mu_i N_i = 0$$

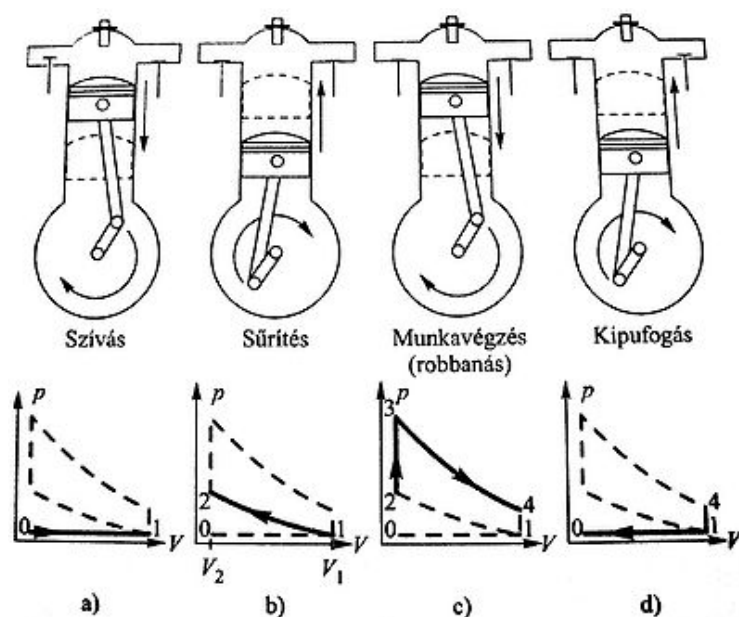
Gibbs-Duhem relációt.

Hőerőgépek

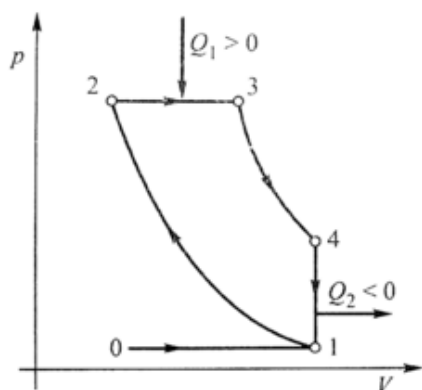
Gázturbína



Otto-motor



Dízelmotor



Harmadik főtétel

A harmadik főtétel, vagy Nernst tétel kimondja, hogy 0K-en az anyagok entrópiája 0. Nernst alacsony hőmérsékleten és állandó nyomáson mért különböző galvánelem által termelt ΔH reakcióhőt, és ΔG maximális hasznos munkát. Azt tapasztalta, hogy ezek 0K felé haladva egyre inkább megegyeznek. Planck erre támaszkodva kimutatta, hogy nemcsak ΔH és ΔG , de H és G is ugyanazon értékhez tartanak, még hozzá úgy, hogy 0K-en érintik egymást. Ezért:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{H - G}{T} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial H}{\partial T} - \frac{\partial G}{\partial T} \right) = 0$$

ahol a 0/0 típusú határértékre a L'Hospital szabályt alkalmaztuk.

A harmadik főtétel két fontos **következménye**:

- 0K-en az anyagok hőkapacitása 0

$$S(T) = S(T_0 = 0K) + \int_{T_0}^T \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_0}^T \frac{C_V dT}{T}$$

- A 0K hőmérséklet nem érhető el a gyakorlatban

C_V nagyon kicsi, ezért nagyon kis hőközlés is nagyon nagy felmelegedést okoz

Alacsony hőmérsékletek előállítása

Hűtési módszerek:

- Hűtőkeverék alkalmazása
- Párolgás
- Indirekt Carnot-gép
- Gázok lehűtése tágulással
- Adiabatus lemágnesezés

Lényeg: A külső mágneses tér eltávolításakor a termikus entrópia mágneses entrópiává válik (a mágneses momentumok rendezetlenségévé).

Fázisátalakulások termodinamikai tárgyalása

Általánosan

Először azt látjuk be, hogy egyensúly esetén a G szabadentalpia konkáv függvénye T -nek és p -nek, az F szabadenergia pedig konvex függvénye V -nek és konkáv függvénye T -nek. Az első deriváltak:

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S < 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S < 0$$

$$\frac{\partial G}{\partial p} = V > 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial V} = -p < 0$$

A második deriváltak:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\frac{C_p}{T} < 0$$

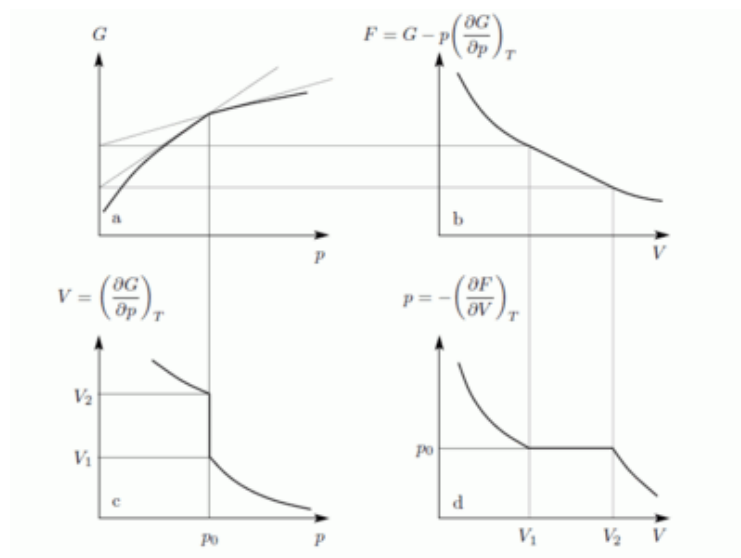
$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -\frac{C_V}{T} < 0$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} = V > -V\kappa_T < 0$$

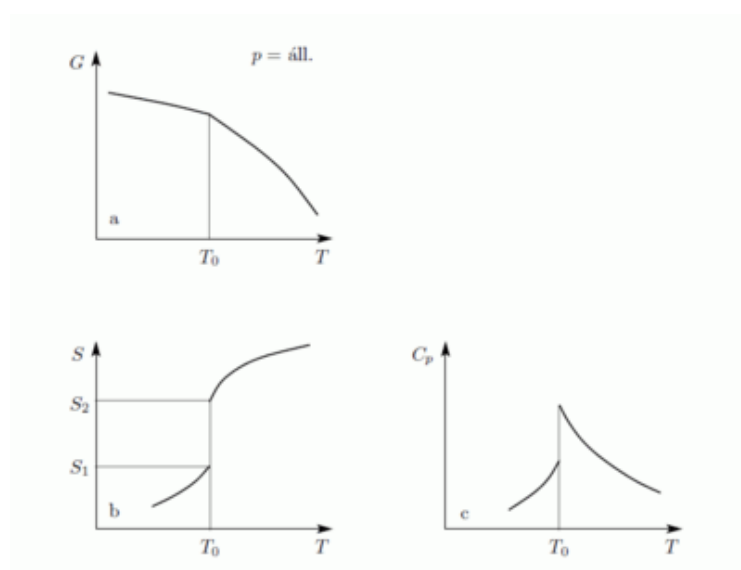
$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = \frac{1}{V\kappa_T} > 0$$

Amit be akartunk látni. G-ről és F-ről tudjuk, hogy folytonosak, de a deriváltjaik rendelkezhetnek szingularitásokkal. Először nézzük azt az esetet, amikor az első deriváltak szakadása van, vagyis a térfogat V_1 -ről V_2 -re ugrik. Tegyük fel, hogy állandó hőmérsékleten G szakadással rendelkezik p_0 -ban. G ismeretében F már megkapható, hiszen:

$$F = G - pV = G - p \left(\frac{G}{p} \right)_T$$

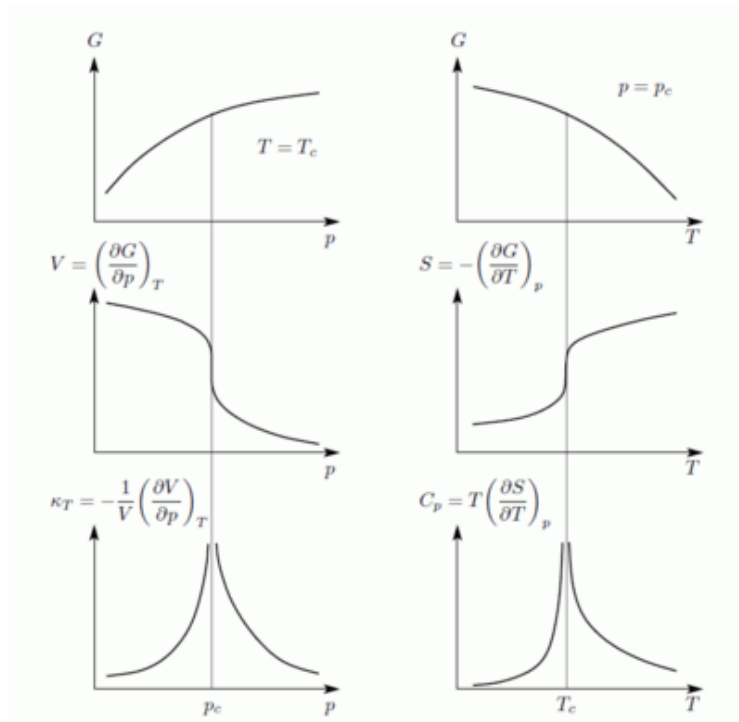


Az így kapott görbék konzisztensek az egyensúlyi feltételekkel. Ekkor a p_0 pontban a rendszer adott paraméterekkel rendelkező állapotából egy erősen különböző állapotba kerül. Általában **fázisátalakulásról** beszélünk, ha a termodinamikai potenciálok nem analitikus függvények. Ha az első derivált nem folytonos, akkor **elsőrendű fázisátalakulásról**, ha a második derivált nem folytonos, akkor **másodrendű fázisátalakulásról** beszélünk. Az előző ábrán szemléltetett fázisátalakulás elsőrendű. Általában rögzített p esetén is van olyan T_0 , ahol G -nek törése van, azaz az első derivált ugrászerűen változik. Az első derivált az entrópia, ezért T_0 hőmérsékleten $T_0(S_2 - S_1)$ **látens hő** szabadul fel/nyelődik el. Ez az elsőrendű fázisátalakulások jellemző tulajdonsága. Elsőrendű fázisátmenet a forrás, a fagyás, és a szilárd testek szerkezetváltozásainak nagyrésze.



Másodrendű fázisátalakulásuk esetén előfordul, hogy az első deriváltaknak törése van, vagyis a második derivált

ugrik(pl. szupravezető anyagok fajhőjében), de sokkal gyakoribb, hogy az első deriváltak függőleges érintőjű inflexió pontja van, így a második deriváltak divergálnak. Másodrendű átalakulás esetén az átalakulási pontot kritikus pontnak (illetve λ -pontnak) szokták nevezni. A már említetten kívül másodrendű fázisátalakulás például a hélium folyadék-szupr folyadék átmenete.

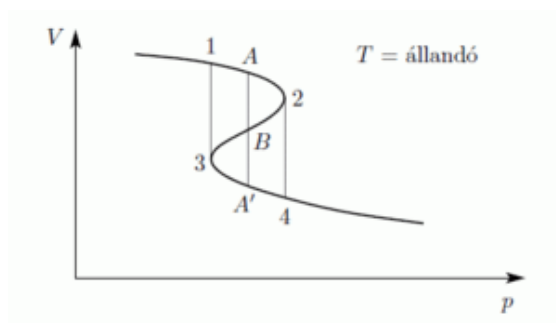


A folyadék-gáz átalakulás a VdW egyenlet alapján

A VdW egyenlet egy mol anyagra:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - nb) = RT$$

Először tegyük fel, hogy az egyenlet alacsony hőmérsékleten is homogén rendszert ír le. Ekkor a V-p diagram:

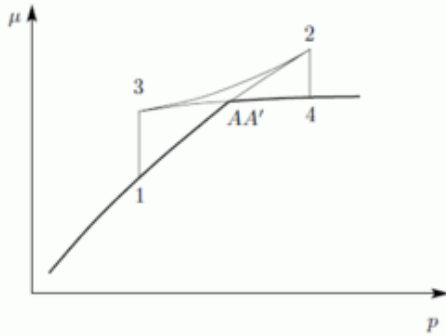


AA' szakaszt úgy definiáljuk, hogy A2B és B3A' területek megegyezzenek. A Gibbs-Duhem relációból állandó hőmérséklet esetén

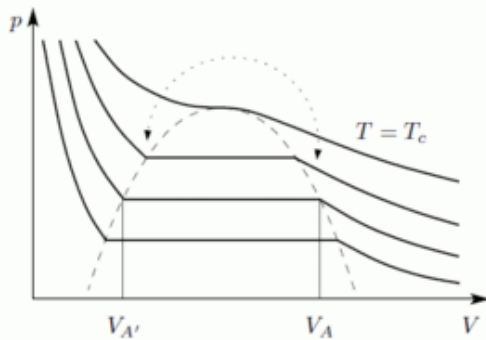
$$d\mu = v dp$$

$$\mu = \int v dp + \phi(T)$$

Az integrál vázlatosan így néz ki a felső határa függvényében:



Az egyensúly feltétele G minimuma, ezért $A23A'$ nem valósul meg, csak a vastagon húzott rész. A rendszer tehát AA' szakaszon marad egészen addig amíg A' -ig nem ér. Ekkor a rendszer nem lehet homogén, és nem is a VdW egyenlet írja le, hanem az, hogy G minimális. Ez a Maxwell-konstrukció:



Az egyenes vonalaknál tehát a rendszer nem lehet homogén, itt elsőrendű fázisátalakulás van. Megmutatható továbbá, hogy a T_C pontban a fázisátalakulás másodrendű.

Fázisegyensúlyok

Gibbs féle fázisszabály

K - kémiai egységes anyagok/komponensek száma

Sz - szabadsági fokok száma(pl.: a víz hármaspontjánál a szabadsági fokok száma 0, a vízgőz szabadsági fokainak száma 2, mert a nyomást és a hőmérsékletet lehet valamennyire változtatni anélkül, hogy új fázis keletkezne)

F - fázisok száma

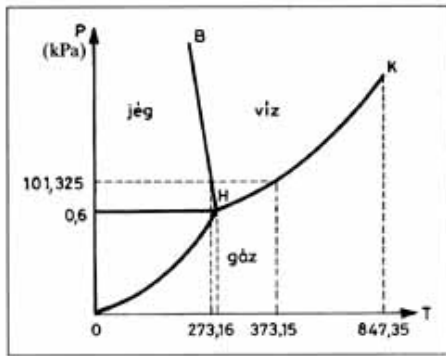
N - külső állapotjelzők száma

A Gibbs-féle fázisszabály kimondja, hogy

$$Sz + F = K + N$$

Biz.: Az egyensúlyi állapot jellemzéséhez ismernünk kell az N külső állapotjelzőt(pl. nyomás, hőmérséklet), illetve a fázisok n_i összetételét(hiszen a külső paraméterek és a kémiai potenciálok egyensúlyban egyenlőek a fázisokra). Egy fázis összetételét $K-1$ adattal(pl. $K-1$ móltörttel) adhatjuk meg. Az összetételt jellemző változók száma tehát $F(K-1)$. Az összes független intenzív változók száma $F(K-1)+N$. A kémiai potenciálok között felírható $K(F-1)$ független összefüggés. Innen $Sz=F(k-1)+N-K(F-1)=K-F+N$.

Fázisdiagramok



A képen a víz fázisdiagramja látható. Ez annyiból nem szokványos, hogy a szilárd-folyadék fázisegyensúlyt jelző görbe deriváltja negatív. Megfigyelhető a kritikus pont (**K**), amely felett nincs fázisátalakulás a folyadék és a gáz között, nem alkotnak külön fázist, ez a superkritikus folyadék tartomány.

Clausius-Clapeyron egyenlet

A Clausius Clapeyron egyenlet írja le kétfázisú rendszerek egyensúlyának feltételét. A szabadentalpia:

$$G = \mu_1(T, p)N_1 + \mu_2(T, p)N_2$$

A részecskeszám megmaradás miatt $dN_1 = -dN_2$, akkor az egyensúly $DG=0$ feltételéből visszkapjuk a korábban is említett $\mu_1 = \mu_2$ feltételt. Ebből az egy mólnyi mennyiségre vonatkozó $d\mu_i = -s_i dT + v_i dp$ Gibbs-Duhem reláció adja a Clausius-Clapeyron egyenletet:

$$(s_2 - s_1)dT = (v_2 - v_1)dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{l_{12}}{T(v_2 - v_1)}$$

ahol v moláris térfogat, s moláris entrópia, l_{12} moláris látens hő.

Záróvizsga tematika

Tételek A klasszikus mechanika alapjai | A klasszikus mechanika elméleti tárgyalása | A relativitás elmélet alapjai | Egzaktul megoldható fizika problémák | Folytonos közegek mechanikája | **Fenomenologikus termodinamika** | Elektro- és magnetostatika, áramkörök | Elektrodinamika | Hullámegyenlet és hullámoptika | Geometriai optika és alkalmazásai | A kvantumelmélet alapvető kísérletei | A kvantummechanika elméleti háttere | Atom- és molekulaszervezet | A magfizika alapjai | A termodinamika statisztikus alapozása | Kvantumstatisztikák | Kölcsonható rendszerek, mágneses anyagok | Kristályos anyagok fizikája | Nemegyensúlyi folyamatok leírása | Az asztrofizika alapjai

A lap eredeti címe: „http://mafihe.hu/~wiki/wiki/index.php/Fenomenologikus_termodinamika”

- A lap utolsó módosítása: 2009. augusztus 19., 17:43