AZ I. ÉS II. FŐTÉTEL EGYESÍTÉSE

A BELSŐ ENERGIÁRA VONATKOZÓ ALAPVETŐ EGYENLET

Tekintsük a TD. I. főtételét:

$$\mathrm{d}U=\text{đ}w+\text{đ}q$$

Mi a jelentése?

Ha egy egyszerű zárt (nincs anyagcsere) TD-i rendszert vizsgálunk, és a rendszer változásai (hő és térfogati munka, más munka nincs) *reverzibilisek*, akkor:

$$\text{đ}w=-p\mathrm{d}V$$

és

$$\text{đ}q=T\mathrm{d}S.$$

Behelyettesítve az egyenleteket az I. főtételbe:

$$\mathrm{d}U=-p\mathrm{d}V+T\mathrm{d}S.$$

Mikor alkalmazható az egyenlet?

Meglepetés: reverzibilis és irreverzibilis folyamatokra egyaránt!
Miért? Hiszen reverzibilis változásokat tételeztünk fel a behelyettesítés előtt.

Az egyenlet U változását adja meg V és S változásának függvényében, adott T és p mellett. (Fontos: p most már a rendszer nyomása!) U változása csak V és S változásától függ. Adott két állapotra (ami között a változás történik) V és S megváltozásainak értéke adott, hiszen állapotfüggvényekről van szó. Az egyenletben így a két adott érték változásának összege adja egy másik állapotfüggvény, a belső energia megváltozását is. Ha tehát egy reverzibilis úton érvényes a fenti egyenlet, akkor az állapotfüggvények miatt érvényesnek kell lennie irreverzibilis úton is!

A látszólagos ellentmondás feloldása:

A $-p\mathrm{d}V$ és a $T\mathrm{d}S$ tagok csak reverzibilis esetben egyeznek meg a térfogati munkával és a hővel. Irreverzibilis esetben amennyivel pl. a felvett hő kisebb a $T\mathrm{d}S$ tagnál, annyival nagyobb a munka a $-p\mathrm{d}V$ tagnál. Az összeg azonban állandó marad!

Jelentősége miatt a

$$\mathrm{d}U = -p\mathrm{d}V + T\mathrm{d}S$$

egyenletet a zárt termodinamikai rendszerekre vonatkozó alapvető (fundamentális) egyenletnek nevezzük!

A fundamentális egyenlet formális átalakítások lehetőségét nyitja meg, mely felfedheti a különböző függvények közötti kapcsolatokat!

A FUNDAMENTÁLIS EGYENLET ÉS A TELJES DIFFERENCIÁL

A belső energia

A belső energiára vonatkozó fundamentális egyenlet sugallja, hogy

$$U=U(S, V).$$

A függvény teljes differenciálja (nincs anyagmennyiség változás):

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \mathrm{d}V$$

Összehasonlítva a fundamentális egyenlettel, azonosíthatók a parciális differenciálhányadosok:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \qquad \text{és} \qquad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

Még egy fontos tulajdonság:

A második vegyes parciális differenciálhányadosok egyenlősége miatt:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right) = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

Ez az egyike az ún. Maxwell-egyenlőségeknek. Ez a teljes differenciál tulajdonságából is következik.

Az entalpia

Az entalpia megváltozása a definiáló egyenletből:

$$\mathrm{d}H=\mathrm{d}U+\mathrm{d}(pV)=\mathrm{d}U+p\mathrm{d}V+V\mathrm{d}p$$

A belső energia fundamentális egyenletét beírva kapjuk az entalpiára vonatkozó fundamentális egyenletet:

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$$

Az egyenlet sugallja az entalpia entrópia, illetve nyomás-függését, $H=H(S, p)$. A megfelelő teljes differenciálból

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \mathrm{d}p$$

kifejezhető újabb két parciális differenciálhányados:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \qquad \text{és} \qquad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

A megfelelő Maxwell-egyenlet:

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

Az entrópia

Formálisan természetesen dS is kifejezhető a belső energiára vonatkozó fundamentális egyenletből:

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U + \frac{p}{T}\mathrm{d}V$$

Ez az egyenlet az entrópiára vonatkozó fundamentális egyenlet egyszerű alakja. Az egyenlet sugallja az entrópia belső energia, illetve térfogat-függését, $S=S(U, V)$. A megfelelő teljes differenciálból

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \mathrm{d}U + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \mathrm{d}V$$

kifejezhető újabb két parciális differenciálhányados:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \qquad \text{és} \qquad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$$

Hasonlóképpen

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}H - \frac{V}{T}\,\mathrm{d}p\,,$$

majd

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{\mathrm{p}} \mathrm{d}H + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{H} \mathrm{d}p\,,$$

s így

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{p} \qquad \text{és} \qquad -\frac{V}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{H}.$$

FUNDAMENTÁLIS EGYENLETEK ÉS A SPONTÁN FOLYAMATOK KRITÉRIUMAI: BELSŐ ENERGIA, ENTALPIA, ENTRÓPIA

Vegyünk egy TD-i rendszert, ami állandó térfogatú és termális egyensúlyban van egy hőtartállyal. Az entrópia tulajdonságai következményeként felírhatjuk a Clausius-egyenlőtlenséget.

$$\mathrm{d}q/T_r \leq \mathrm{d}S_s$$

Hagyjuk el az indexeket!

$$\mathrm{d}q/T \leq \mathrm{d}S$$

Állandó térfogaton, és ha nincs egyéb munkavégzés, dq=dU. Így

$$\mathrm{d}U/T \leq \mathrm{d}S\,,$$

vagy

$$\mathrm{d}U \leq T\mathrm{d}S$$

Ez az egyenlet az önként végbemenő reakciókra fogalmaz meg kritériumot!

Ha U (és V) állandó, akkor

$$0 \leq \mathrm{d}S_{U,V}\,,$$

ahol az alsó index az állandó értéken tartott változókat jelöli.
Jelentése: állandó U és V mellett (izolált rendszer), az önként végbemenő folyamatokra nő az entrópia, egyensúlyban (reverzibilis folyamatokban) az entrópia állandó, maximum.

Ha S (és V) állandó, és nincs egyéb munkavégzés, akkor

$$\mathrm{d}U_{S,V} \leq 0\,.$$

Jelentése: állandó S és V mellett, az önként végbemenő folyamatokra csökken a belső energia, egyensúlyban (reverzibilis folyamatokban) a belső energia állandó, minimum.

Állandó nyomáson, ha nincs egyéb munkavégzés, dq=dH. Így

$$\mathrm{d}H/T \le \mathrm{d}S\,,$$

vagy

$$\mathrm{d}H \le T\mathrm{d}S$$

Ez az egyenlet az önként végbemenő reakciókra fogalmaz meg kritériumot!

Ha H (és p) állandó, és nincs egyéb munkavégzés, akkor

$$0 \le \mathrm{d}S_{H,p}\,,$$

ahol az alsó index, az állandó értéken tartott változókat jelöli.
Jelentése: állandó H és p mellett, az önként végbemenő folyamatokra nő az entrópia, egyensúlyban (reverzibilis folyamatokban) az entrópia állandó, maximum.

Ha S (és p) állandó, és nincs egyéb munkavégzés, akkor

$$\mathrm{d}H_{S,p} \le 0\,.$$

Jelentése: állandó S és p mellett, az önként végbemenő folyamatokra csökken az entalpia, egyensúlyban (reverzibilis folyamatokban) az entalpia állandó, minimum.