

## A BELSŐ ENERGIA ÉS AZ ENTALPIA MEGVÁLTOZÁSAI

Egyszerű TD-i rendszereket tekintünk.

**Belső energia -  $T, V$ -függés**

$$U=U(T,V)$$

A teljes differenciálja:

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

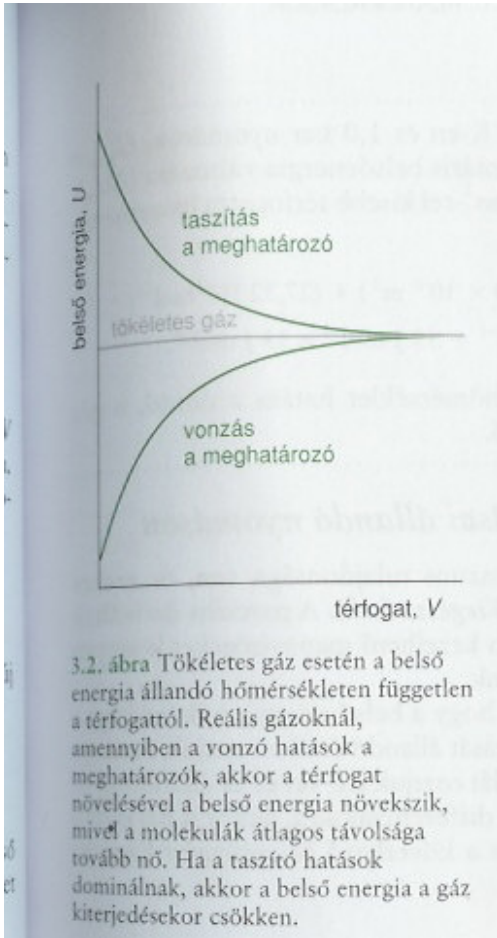
A második parciális differenciálhányadost már ismerjük, így:

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

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

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

## $\pi_T$ kvalitatív értelmezése a molekulák között ható kölcsönhatásokkal:



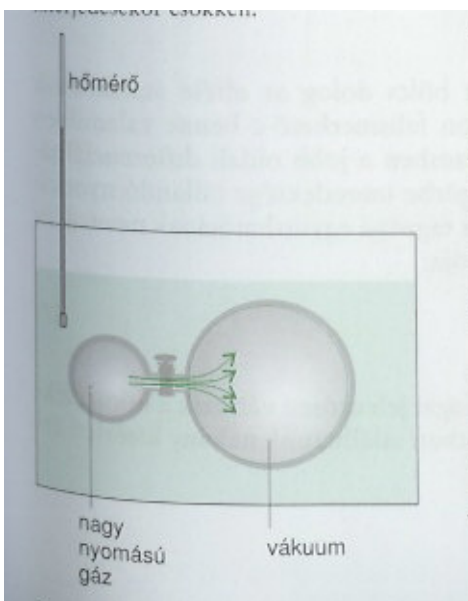
ÁBRA: Atkins 3.2.

Ha  $U$  csökken a rendszer tágítására ( $\pi_T < 0$ ), akkor a potenciálgörbék taszító részei dominálnak a kölcsönhatásokban. Fordítva, ha  $U$  nő a rendszer tágítására ( $\pi_T > 0$ ), akkor a potenciálgörbék vonzó részei dominálnak a kölcsönhatásokban.

Ideális gázra  $\pi_T = 0$ . Gondoljunk az ideális gáz potenciáljára, és a belső energia kifejezésére!

## Kísérlet: Gay-Lussac-kísérlet, Joule-kísérlet.

ÁBRA: Atkins 3.3



Gáz kiterjesztése vákuumal szemben, vízfürdőben.

$w=0$ , így  $\Delta U=q$  következik az I. főtételből.

A kísérlet azonban nem mutat hőmérséklet változást, így  $q \approx 0$ , így  $\Delta U \approx 0$ , közelítőleg

izotermikus kiterjedés esetén. Azaz  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

ideális gázra. Azért óvatosság nem árt: a kísérlet nem elég érzékeny, valamint a vákuummal szembeni kiterjedés csak a  $t=0$  időpillanatban igaz!

## A HŐKAPACITÁSOK ÉS AZ ADIABATÁK

### Adiabaták:

Azon állapotok összessége, melyek egy tetszőleges kiindulási állapotból reverzibilis adiabatikus munkavégzéssel elérhetők. Egy adiabatikus folyamat során elérhető állapotok alkotta görbe ábrázolható mind a  $T$ - $V$ , mind a  $p$ - $V$  diagramban. Azonban a görbe egyenlete általában igen bonyolult alakú. Az ideális gázokra (mire másra?) ez az egyenlet viszonylag könnyen levezethető!

Az adiabaták egyenletének érdekessége, hogy kapcsolatba hozhatók a hőkapacitásokkal is. Ugyanis az adiabatikus ( $q=0$ ) térfogati munkára:

$$dU = -pdV ,$$

de tudjuk, hogy ideális gázokra a belső energia teljes differenciálja:

$$dU = C_V dT .$$

A két egyenletet egyenlővé téve és integrálva:

$$-\int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

Vegyük még észre, hogy elvben  $C_V$  is függne a térfogattól (vagyis  $V$  függvénye), de ideális gázra  $C_V$  valóban független  $V$ -től. Az ideális gáz modellre, tehát:

$$-nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

Ebből pedig következik az adiabaták egyenlete ideális gázokra:

$$-nR \ln \frac{V_2}{V_1} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

vagy

$$\frac{nR}{C_V} \ln \frac{V_1}{V_2} = \ln \frac{T_2}{T_1} \text{ és } \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{(C_p - C_V)/C_V} = \left( \frac{T_1}{T_2} \right)$$

Ez az egyenlet a  $T$ - $V$  függvénykapcsolatot adja meg ideális gázokra! Kis átalakítással természetesen a  $p$ - $V$  függvénykapcsolat is megteremthető. Tudjuk, hogy ideális gázokra:

$$\frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} = \left( \frac{T_1}{T_2} \right)$$

Ezért:

$$p_1 V_1^{C_p/C_v} = p_2 V_2^{C_p/C_v}$$

Vagy:

$$p V^{C_p/C_v} = \text{konstans}$$

Ez az adiabaták egyenlete a  $p$ - $V$  diagramban, ideális gázokra!

Emlékezzünk az izotermák egyenletére  $p$ - $V$  diagramban az ideális gáz esetén:

$$pV = \text{konstans}$$

# MATEMATIKAI KÖZBEVETÉS: PARCIÁLIS DIFFERENCIÁLHÁNYADOSOK TULAJDONSÁGAI

1. Parciális differenciálhányadosok azonos változó szerinti képzése, de eltérő változó állandó értéken tartása mellett.

A teljes differenciálból kiindulva  $f(x_1, x_2, x_3, \dots)$  függvényre:

$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2, x_3, x_4, \dots} dx_1 + \left( \frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1, x_3, x_4, \dots} dx_2 + \dots$$

Ebből

$$\left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{z, x_3, x_4, \dots} = \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2, x_3, x_4, \dots} + \left( \frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1, x_3, x_4, \dots} \left( \frac{\partial x_2}{\partial x_1} \right)_{z, x_3, x_4, \dots} + \dots$$

Kétváltozós esetre:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_z = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z$$

2. Inverziós összefüggés:

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

3. Permutáló összefüggés:

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

4. Vegyes második parciális differenciálhányadosok:

$$\left( \frac{\partial \left[ \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \right]}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$$

A differenciálás sorrendje felcserélhető:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

## Egy másik eset: belső energia – állandó nyomáson

Osszuk el az előző egyenlet mindkét oldalát  $dT$ -vel, állandó  $p$ -n.

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

Az eredmény:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \pi_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_V$$

A  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  differenciálhányados az anyagok  $\alpha$  tágulási együtthatójával (mérhető mennyiség) áll kapcsolatban:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Így:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \alpha \pi_T V + C_V$$

Ideális gázra ( $\pi_T = 0$ ):

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

A belső energia állandó térfogaton és nyomáson vett hőmérséklet szerinti differenciálhányadosainak összefüggését kaptuk.

## Entalpia - $T,p$ -függés

$$H=H(T,p)$$

A teljes differenciálja:

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

A második parciális differenciálhányadost már ismerjük, így:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + C_p dT$$

Az első parciális differenciálhányados az entalpia nyomás szerinti változását írja le. Önmagában nem túl izgalmas mennyiség ... De használható mérhető mennyiségekkel való kapcsolat megteremtésére!

### A másik (hasznosabb) eset: Entalpia – állandó térfogaton

Osszuk el az előző egyenlet mindkét oldalát  $dT$ -vel , állandó  $V$ -n.

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + C_p dT$$

Az eredmény:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + C_p$$

A  $\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$  differenciálhányados a  $\mu$  Joule-Thomson-együtthatóval és az állandó nyomáson vett hőkapacitással, a  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$  differenciálhányados az  $\alpha$  tágulási együtthatóval és a  $\kappa_T$  izoterm kompresszibilitással áll a következő kapcsolatban:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\mu C_p,$$

ahol

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H,$$

és

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

ahol

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

Így

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(1 - \frac{\alpha\mu}{\kappa_T}\right) C_p$$

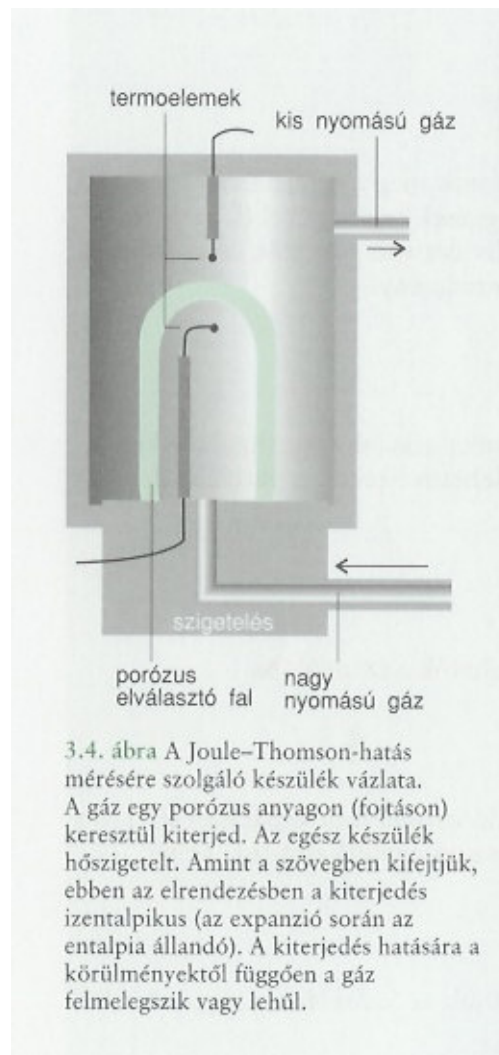
A kifejezésből csak a  $\mu$  Joule-Thomson-együttható nem ismert, de mérhető a nagy gyakorlati fontosságú Joule-Thomson kísérlet segítségével.



## A JOULE-THOMSON HATÁS ÉS KÍSÉRLET

**Joule-Thomson kísérlet:** Egy adiabatikusan szigetelt rendszerben nagy nyomású gáz átnyomása porózus falon (fojtáson), majd a tágulási oldalon, az alacsonyabb nyomású térben a hőmérséklet csökkenésének mérése. Adiabatikus expanzió.

ÁBRA: Atkins 3.4.



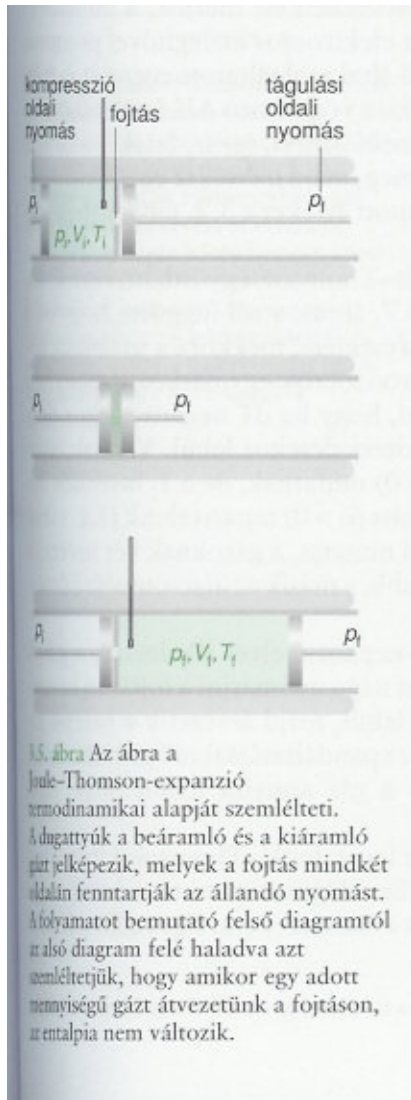
**Tapasztalat:** nyomások különbsége arányos a hőmérsékletek különbségével.

**Joule-Thomson hatás:** adiabatikus expanziót kísérő hőmérséklet csökkenés.

## A kísérlet termodinamikai elemzése:

Kiindulási pontok: reverzibilis adiabatikus folyamat,  $q=0$ .

ÁBRA: Atkins 3.5.



Nagyobb nyomású oldal:

$$p_i, V_i, T_i$$

összenyomás

$$\text{a végzett munka: } w = p_i V_i$$

Kisebb nyomású oldal:

$$p_f, V_f, T_f$$

kitágulás ( $T$  csökkenhet is, nőhet is!)

$$\text{a végzett munka: } w = -p_f V_f$$

TD. I. főtételel:

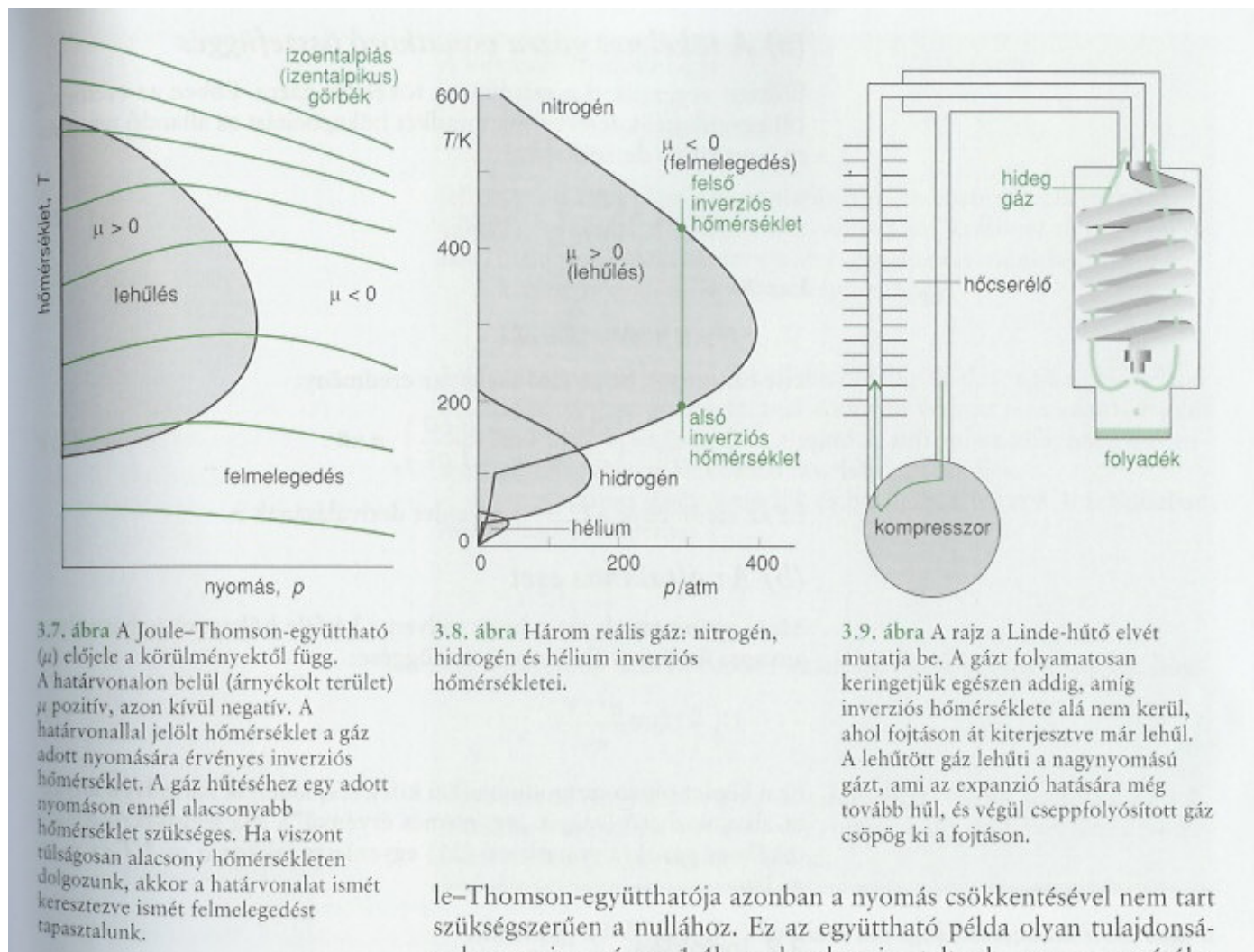
$$U_f - U_i = w = p_i V_i - p_f V_f,$$

vagyis  $H_i = H_f$ . A folyamat izoentalpiás. A mért termodinamikai mennyiség így

$$\text{a } \mu = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \text{ koefficiens.}$$

## A Joule-Thomson együttható vizsgálata

ÁBRA: Atkins. 3.7-3.8-3.9



Kitágulásnál általában hűtőhatást mutatnak a reális gázok, de a hatás megfordulhat az inverziós hőmérsékleten (vonzó és taszító hatások viszonyától függ)! Tehát  $\mu$  lehet pozitív vagy negatív is. Ideális gázokra  $\mu=0$ .  
Inverziós nyomás!