Néhány összefüggés a termodinamikai állapotjelzők között - folytatás

Bevezető

Az inverz- és implicitfüggvény-tétel mellett egy harmadik matematikai tételt is gyakran használnak a termodinamikai összefüggések levezetése során. Ezt „slampos" (és a termodinamikára alkalmazott) formában így fest:

Legyen y, z és u egy termodinamikai rendszer három olyan állapotjelzője, amelyek közül bármely kettő értéke egyértelműen meghatározza a rendszer állapotát, ennél fogva az összes többi állapotjelző értékét is! Jelölje x ugyanennek a rendszernek egy további állapotjelzőjét! Ekkor fennáll az alábbi összefüggés!

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_u \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_u$$

Az állítás alátámasztható az alábbi módon:
Először írjuk fel x és z kis megváltozását az $x(u, z)$ és a $z(u, y)$ függvények segítségével:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_z du + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_u dz$$
$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_y du + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_u dy$$

Az első egyenletben dz helyébe a második egyenletben szereplő kifejezést írva az alábbit kapjuk:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_z du + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_u \left[\left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_y du + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_u dy\right] =$$
$$= \left[\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_u + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_u \left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_y\right] du + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_u \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_u dy$$

Az x mennyiség megváltozása az $x(u, y)$ függvény segítségével így írható:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y du + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u dy$$

Az utolsó két egyenletben a du-t illetve dy-t tartalmazó tagok együtthatóinak páronként meg kell egyezniük. A dy-os tagok együtthatóinak egyenlősége maga a bizonyítandó állítás:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_u \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_u$$

Feladat: Bizonyítsuk be, hogy az állandó nyomás illetve állandó térfogat mellett mért hőkapacitás hányadosára teljesül az alábbi egyenlet:

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S}$$

Megoldás:

A hőkapacitások definíciójának felhasználásával a következők írhatók fel:

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p}{\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V} = \frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}$$

Az implicitfüggvény-tétel felhasználásával ezt tovább alakíthatjuk:

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{-1}{\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S} \cdot \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S}{-1} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T}{\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T} \cdot \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S}$$

Az átalakítást az inverzfüggvény-tétel segítségével folytatjuk:

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

A bevezetőben bemutatott tétel segítségével az itt szereplő négy parciális derivált közül kettő-kettő összevonható:

$$\frac{C_p}{C_V} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$$

Utolsó lépésként a $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$ parciális deriváltra alkalmazzuk az inverzfüggvény-tételt:

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S}$$

(Megjegyzés: 1) A $\frac{C_p}{C_V}$ hányados a fenti kifejezésben jelentheti nem csak a hőkapacitások, hanem a fajhők vagy a mólhők arányát is. 2) Ezt a törtet ideális gázok esetén γ-val szokták jelölni, és adiabatikus indexnek nevezik, mert az ideális gáz reverzibilis adiabatikus állapotváltozása során a $p \cdot V^\gamma$ szorzat állandó.)

Feladat: Az ideális gáz $p \cdot V = N \cdot k \cdot T$ termikus állapotegyenletének és $U = \frac{f}{2} p \cdot V$ kalorikus állapotegyenletének segítségével mutassuk meg, hogy ideális gázra $\frac{C_p}{C_V} = \frac{f+2}{f}$.

(Megjegyzés: Az f mennyiség egy gázrészecske szabadsági fokainak számát jelöli, amely viszonylag széles hőmérséklet-intervallumon konstansnak tekinthető. Szobahőmérséklet környékén pl. az atomos gázrészecskékék $f = 3$ (transzlációs) szabadsági fokkal, a diatomos oxigén- vagy nitrogéngáz molekulái $f = 5$ (transzlációs ill. rotációs) szabadsági fokkal rendelkeznek.)

Megoldás: Az első főtétel alapján felírhatjuk:

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

Az állandó nyomás melletti hőkapacitás így írható:

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

A $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$ parciális derivált értékének meghatározásához felírjuk a belső energiát a hőmérséklet függvényeként:

$$U = \frac{f}{2} p \cdot V = \frac{f}{2} N \cdot k \cdot T \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \frac{f}{2} N \cdot k$$

A $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ parciális derivált a termikus állapotegyenlet segítségével számítható ki:

$$V = \frac{N \cdot k \cdot T}{p} \quad \Longrightarrow \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{N \cdot k}{p}$$

A fentiek alapján C_p-re a következőt kapjuk:

$$C_p = \frac{f}{2} N \cdot k + p \cdot \frac{N \cdot k}{p} = \frac{f+2}{2} N \cdot k$$

Az állandó térfogat melletti hőkapacitás így írható:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{f}{2} N \cdot k$$

Így a két hőkapacitás hányadosa:

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{f+2}{2} N \cdot k}{\frac{f}{2} N \cdot k} = \frac{f+2}{f}$$