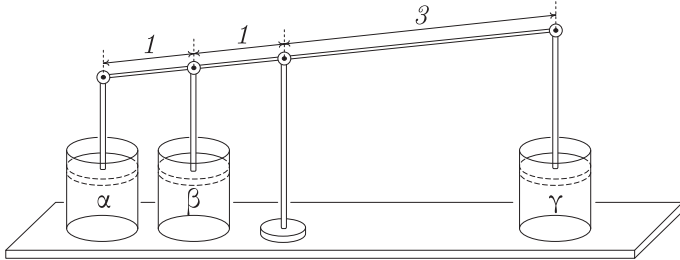


1. Egykomponensű termodinamikai rendszerek fundamentális egyenleteit közöljük. Fejezzük ki a rendszerek belső energiáját, szabadenergiáját, entalpiáját és szabadentalpiáját azok természetes változóinak függvényeként, valamint számítsuk ki a rendszerekre az izobár és izokór moláris hőkapacitást, az izobár hőtágulási együtthatót és az izoterm kompresszibilitást! (Az egyenletekben szereplő $\vartheta, \nu_0, R \in \mathbb{R}^+$; törtkitevők előfordulása esetén csak a pozitív valós gyökökkel számoljunk!)

$$a) U(S, V, n) = \sqrt{\frac{\vartheta^2 S^5 \nu_0}{n^2 R^3 V}}$$

$$b) U(S, V, n) = \frac{S^3 \vartheta \nu_0}{n R^2 V}$$

2. Egy 10 ℓ térfogatú, környezetétől teljesen izolált, merev falú tartályt kezdetben az anyagok keveredését teljes mértékben meggátoló, hőszigetelő és merev fal oszt két egyenlő térfogatú részre. Az egyik részben 300 K hőmérsékletű hélium (He) 3 mólja, a másikban hidrogén (H_2) 5 mólja van, utóbbi belső energiája 1,5 kJ. Mindkét gáz ideálisnak tekinthető a feladat megoldása szempontjából.
- Mekkora lesz a kialakuló közös hőmérséklet, ha az elválasztó falat valamilyen módon hővezetővé tesszük?
 - Mekkora lesz a kialakuló közös hőmérséklet és nyomás, ha az elválasztó falat nemcsak hővezetővé, de mozgathatóvá is tesszük?
 - Mikor a feladat b) részében megfogalmazott feltételeknek megfelelő egyensúly beállt, a rendszer hidrogént tartalmazó részében elhelyezett, stabilan 50 Ω ellenállású kaloriferre 10 V feszültséget kapcsolunk 2 percen keresztül. Mekkora a rendszerben a hőmérséklet és a nyomás az újabb egyensúly beállását követően?
3. Egy 20 ℓ -es tartályt, amely környezetétől minden szempontból izolált, közepén egy, a kísérlet kezdetén hőszigetelő, merev, az anyagáramlást teljes mértékben meggátoló fal oszt két azonos térfogatú részre. A tartály egyik felében 2 mol He, másik felében 3 mol Ne gáz van; a hélium hőmérséklete 200 K, a neoné 300 K. A gázok ideálisnak kezelhetők a számítások során; teljesülnek rájuk a $PV = nRT$ és az $U = \frac{3}{2}nRT$ egyenletek.
- Számítsa ki a nyomás értékét a két alrendszerben!
 - Számítsa ki a két alrendszer közös hőmérsékletét abban az esetben, ha a tartályt kettéosztó falat hővezetővé tesszük!
 - Fogalmazza meg az egyensúly feltételét abban az esetben, ha a tartályt kettéosztó falat egyszerre hővezetővé és mozgathatóvá is tesszük! Számítsa ki a két alrendszer térfogatát az így kialakuló egyensúlyban!
4. Három azonos keresztmetszetű, egyenként n mol ideális gázt tartalmazó, henger alakú tartályt az ábrán látható módon helyeztünk el, a hengereket lezáró dugattyúk tengelyeit egy mérlegkarhoz kapcsolva. Az erőkarok hosszarányait az ábrán feltüntetett számok alapján határozhatjuk meg. Az alátámasztást biztosító hővezető asztallal mindhárom henger diatermikus kapcsolatban van, egyébként a környezettel a hengereknek nincs más kölcsönhatása. Írjuk fel az egyensúly feltételét a rendszerre!



5. A propán hidrogénezésével a $2H_2 + C_3H_8 \rightleftharpoons 3CH_4$ reakcióban metán keletkezik. Adjuk meg az egyensúly feltételét (fogalmazzuk meg a rendszert alkotó anyagok kémiai potenciáljai közötti összefüggést), illetve mutassuk meg, hogy ez a probléma és annak megoldása formálisan analóg az előző feladatban szereplő probléma megoldásával!
6. Két test hőkapacitásának tapasztalati hőmérsékletfüggését (egységesen) a $C(T) = 8 \text{ J K}^{-1} + T \cdot 0,02 \text{ J K}^{-2}$ egyenlet írja le. Mi lesz a két test közös hőmérséklete, ha a kezdetben 400 °C, illetve 300 °C hőmérsékletű, izolált testek között megengedjük a hőcserét?

Emlékeztetőül.

- A termodinamikában használatos *energiajellegű potenciálfüggvények*, illetve ezek összefüggései:

$$\text{belső energia: } U = U(S, V, n)$$

$$\text{entalpia: } H = H(S, P, n) = U(S, P, n) + P \cdot V(S, P, n)$$

$$\text{szabadenergia: } F = F(T, V, n) = U(T, V, n) - T \cdot S(T, V, n) \quad \text{szabadentalpia: } G = G(T, P, n) = U(T, P, n) - T \cdot S(T, P, n) + P \cdot V(T, P, n)$$

(A fenti definíciókban, ha egy mennyiség nem a természetes változóinak függvényeként szerepel, akkor ezt a függvényt a természetes változókkal kifejezett függvényből változócserevel állítjuk elő az állapotegyenletek ismeretében.)

- Termodinamikai rendszerek *mérhető fizikai mennyiségeinek* szokásosan a következőket nevezzük:

$$\text{izokór moláris hőkapacitás: } c_V = \frac{1}{n} \frac{\partial}{\partial T} U(T, V, n) = \frac{T}{n} \frac{\partial}{\partial T} S(T, V, n)$$

$$\text{izobár moláris hőkapacitás: } c_P = \frac{1}{n} \frac{\partial}{\partial T} H(T, P, n) = \frac{T}{n} \frac{\partial}{\partial T} S(T, P, n)$$

$$\text{izobár hőtágulási együttható: } \alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} V(T, P, n)$$

$$\text{izoterm kompresszibilitás: } \kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial P} V(T, P, n)$$

(A fenti definíciókban, ha egy mennyiség nem a természetes változóinak függvényeként szerepel, akkor ezt a függvényt a természetes változókkal kifejezett függvényből változócserevel állítjuk elő az állapotegyenletek ismeretében.)

- Ha egy folyamatra ismerjük a hőkapacitás hőmérsékletfüggését, akkor a hő a $Q = \int_{T_{\text{kezdeti}}}^{T_{\text{végső}}} C(T) dT$ alakban számítható.

Néhány példa megoldása.

1/a) feladat. A számítások megértését megkönnyítendő, vezessük be az $a = \frac{\vartheta^2 \nu_0}{R^3}$ jelölést; ekkor

$$U(S, V, n) = \sqrt{\frac{aS^5}{n^2V}}. \quad (1)$$

Első lépésként írjuk fel az állapotegyenleteket:

$$T(S, V, n) = \frac{\partial U}{\partial S} = \sqrt{\frac{25aS^3}{4n^2V}}, \quad (2.a)$$

$$P(S, V, n) = -\frac{\partial U}{\partial V} = \sqrt{\frac{aS^5}{4n^2V^3}} \quad (2.b)$$

$$\mu(S, V, n) = \frac{\partial U}{\partial n} = -\sqrt{\frac{aS^5}{n^4V}} \quad (2.c)$$

Az $F(T, V, n)$ szabadenergia-függvény meghatározásához használjuk fel a (2.a) termikus állapotegyenletet. Ezt S -re átrendezve kapjuk, hogy

$$S(T, V, n) = \sqrt[3]{\frac{4n^2T^2V}{25a}}, \quad (3)$$

amit az (1) egyenletbe beírva változócsereét hajtunk végre:

$$U(T, V, n) = \sqrt[3]{\frac{32n^2T^5V}{3125a}}. \quad (4)$$

A (3) és (4) egyenletek segítségével már kifejezhető a rendszer szabadenergiája (természetes változóinak függvényeként):

$$\begin{aligned} F(T, V, n) &= U(T, V, n) - TS(T, V, n) \\ &= -\sqrt[3]{\frac{108n^2T^5V}{3125a}}. \end{aligned} \quad (5)$$

A $H(S, P, n)$ függvény felírásához a (2.b) mechanikus állapotegyenletből fejezzük ki a térfogatot

$$V(S, P, n) = \sqrt[3]{\frac{S^5a}{4n^2P^2}} \quad (6)$$

alakban, és ezt írjuk be V helyére az (1) egyenletben, amiből:

$$U(S, P, n) = \sqrt[3]{\frac{2PS^5a}{n^2}}. \quad (7)$$

A (6) és (7) egyenletek segítségével pedig megadható az entalpia mint

$$\begin{aligned} H(S, P, n) &= U(S, P, n) + PV(S, P, n) \\ &= \sqrt[3]{\frac{27PS^5a}{4n^2}}. \end{aligned} \quad (8)$$

A $G(T, P, n)$ szabadentalpia-függvény meghatározása az eddigieknél egy kicsivel bonyolultabb, hiszen ehhez két változócsereét ($S \rightarrow T$ és $V \rightarrow P$) is el kell végeznünk. Mindenekelőtt érdemes észrevennünk, hogy a (7) és (4) egyenletek U -t különböző változók függvényeként írják le. Ezek egyenlőségét kihasználva,

$$\sqrt[3]{\frac{32n^2T^5V}{3125a}} = \sqrt[3]{\frac{2PS^5a}{n^2}}, \quad (9)$$

ahol köbre emelés után az egyenlet bal oldalán szereplő V helyére beírható annak (6) szerinti kifejezése:

$$\frac{32n^2T^5\sqrt[3]{\frac{S^5a}{4n^2P^2}}}{3125a} = \frac{2PS^5a}{n^2}. \quad (10)$$

A (10) egyenlet átrendezésével már kifejezhető az $S(T, P, n)$ függvény:

$$S(T, P, n) = \frac{2n}{5} \sqrt{\frac{T^3}{5aP}}. \quad (11)$$

A (11) függvénnyel adott entrópiakifejezést (6)-ba visszaírva megkapjuk, hogy

$$V(T, P, n) = \frac{2n}{25} \sqrt{\frac{T^5}{5aP^3}}. \quad (12)$$

Végül az entrópia és a térfogat (11) és (12) szerinti kifejezését az (1) egyenletbe behelyettesítve adódik, hogy

$$U(T, P, n) = \frac{4n}{25} \sqrt{\frac{T^5}{5aP}}. \quad (13)$$

A (11), (12) és (13) egyenletek nagyon hasznos kifejezések, mert segítségével a szabadentalpia megadható mint

$$\begin{aligned} G(T, P, n) &= U(T, P, n) - T \cdot S(T, P, n) + P \cdot V(T, P, n) \\ &= -\frac{4n}{25} \sqrt{\frac{T^5}{5aP}}. \end{aligned} \quad (14)$$

Hátravan még a „mérhető mennyiségek” kiszámítása:

$$c_V = \frac{T}{n} \frac{\partial}{\partial T} S(T, V, n) = \sqrt[3]{\frac{32T^2V}{675na}} = \frac{4}{15} \sqrt{\frac{T^3}{5Pa}} \quad (15.a)$$

$$c_P = \frac{T}{n} \frac{\partial}{\partial T} S(T, P, n) = \frac{3}{5} \sqrt{\frac{T^3}{5Pa}} \quad (15.b)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} V(T, P, n) = \frac{n}{5V} \sqrt{\frac{T^3}{5P^3a}} = \frac{5}{2T} \quad (15.c)$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial P} V(T, P, n) = \frac{3n}{25V} \sqrt{\frac{T^5}{5P^5a}} = \frac{3}{2P} \quad (15.d)$$

Láthatólag bizonyos esetekben a definícióknak megfelelő deriválást elvégezve először olyan egyenletekhez jutunk, amelyek tartalmazzák a rendszer extenzív változóit (V -t és n -t tartalmazzák például a (15.a), (15.c) és (15.d) egyenletek). Ilyen esetben az eredményt továbbalakítjuk (célszerűen a (12) egyenlet alkalmazásával), hogy az csak intenzív paramétereket tartalmazzon.

2. feladat. A rendszerbeli hélium belső energiája az $U = \frac{3}{2}nRT$ képletből 11,224 kJ. A hidrogén belső energiája adott, 1,5 kJ. A rendszer teljes belső energiája így $\Sigma U = 12,524$ kJ. Ha az elválasztó falat akár diatermikussá, akár flexibilissé tesszük, a teljes belső energia nem változhat meg (hiszen a teljes rendszertérfogat mindkét esetben állandó marad, és hőcsere sem történhet a rendszer és környezete között). Ha az elválasztó fal diatermikus, akkor az egyensúly feltétele, hogy a két részrendszer hőmérséklete azonos legyen; ekkor a T_k közös hőmérsékletet a $\Sigma U = \frac{3}{2}n_{\text{He}}RT_k + \frac{5}{2}n_{\text{H}_2}RT_k$ egyenlet megoldásával kaphatjuk meg: $T_k = 90,03$ K. (Ez tehát a feladat a) részének megoldása. Figyelem: itt felhasználtuk, hogy a hélium egy-, míg a hidrogén kétatomos gáz, rendre 3 és 5 szabadsági fokkal.) Ha a két rendszer közti falat nemcsak diatermikussá, de egyben flexibilissé is tesszük, akkor (amellett, hogy a hőmérsékletek azonosak) a két részrendszer nyomásának is azonosnak kell lennie (P_k). Vagyis az egyesített gáztörvény felírásával a két részrendszerre: $P_k V_{\text{He}} = n_{\text{He}}RT_k$ és $P_k V_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2}RT_k$, illetve figyelembe véve, hogy $V_{\text{H}_2} + V_{\text{He}} = 10$ l, a következő megoldás adódik: $P_k = 598.8$ kPa. (Ez a feladat b) részének megoldása.) Ha a rendszert ezután fűtjük, azzal $Q = \frac{U^2}{R}t = 240$ J hőt közlünk vele. A teljes belső energia ekkor megnövekszik (12,964 kJ-ra), a rendszer hőmérséklete pedig az előbb már ismertett számítás alapján most $T'_k = 91,72$ K. Mivel a fűtés állandó térfogaton történik, a nyomás és a hőmérséklet között egyenes arányosság áll fenn, vagyis a nyomás új értéke: $P'_k = 610,0$ kPa. (Ez a feladat c) részének megoldása.)

4. feladat. Tekintettel arra, hogy a vizsgált rendszer zárt, bármilyen belsőenergia-változás is történik az egyes részrendszerekben, erre igaznak kell lennie a

$$\delta U_\alpha + \delta U_\beta + \delta U_\gamma = 0$$

feltételnek. Továbbá, a karok az ábrán jelzett hosszúságára miatt

$$\delta V_\alpha = 2\delta V_\beta$$

és

$$\delta V_\gamma = -3\delta V_\beta$$

Mivel egyensúlyban az extenzív változók olyan értékeket vesznek fel, hogy ezzel az entrópiát maximálják, az entrópiának az extenzív változók szerinti variációja az egyensúlyban zérus. Ez így írható fel:

$$\delta S = \frac{1}{T_\alpha} \delta U_\alpha + \frac{1}{T_\beta} \delta U_\beta + \frac{1}{T_\gamma} \delta U_\gamma + \frac{P_\alpha}{T_\alpha} \delta V_\alpha + \frac{P_\beta}{T_\beta} \delta V_\beta + \frac{P_\gamma}{T_\gamma} \delta V_\gamma = 0.$$

Itt kifejezve az előzőekből δU_γ -t, δV_α -t és δV_γ -t kapjuk, hogy

$$\delta S = \left(\frac{1}{T_\beta} - \frac{1}{T_\gamma} \right) \delta U_\beta + \left(\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T_\gamma} \right) \delta U_\alpha + \left(\frac{P_\beta}{T_\beta} + 2\frac{P_\alpha}{T_\alpha} - 3\frac{P_\gamma}{T_\gamma} \right) \delta V_\beta = 0.$$

Mivel a megmaradó három variáció (δU_β , δU_α és δV_β) tetszőleges és egymástól független, szorzóiknak külön-külön zérust kell adniuk. Ez csak akkor lehetséges, ha $T_\alpha = T_\beta = T_\gamma$ (termikus egyensúly), illetve, ha $P_\beta + 2P_\alpha = 3P_\gamma$.