

4. feladatsor

11. Keressünk példákat arra, amikor a termikus és térbeli rendezetlenség egymásba alakulnak át. Ehhez adiabatikus reverzibilis folyamatokat kell találnunk, ahol az össz-entrópia nem változik. Milyen entrópia-átalakulások vannak a következő, reverzibilisnek tekinthető folyamatokban?

- Gáz adiabatikus kiterjedése (munkavégzéssel).
- Paramágneses anyagok adiabatikus demágneseződése
- Gumiszál megnyújtása

Megoldás

a) A gáz kiterjedésekor nő a konfigurációs entrópia (térbeli rendezetlenség), és ugyanilyen mértékben csökken a termikus entrópia, azaz a gáz lehűl.

b) Demágnesezéskor szintén nő a térbeli rendezetlenség (megszűnik az elemi mágnesek rendezettsége), ami a termikus rendezetlenség csökkenésével jár, tehát lehűl az anyag.

c) A gumiszálban hosszú molekulák vannak „összegabalyodott” állapotban. Amikor megnyújtjuk a gumiszálát, a molekulák kiegyenesednek, - rendeződnek. Tehát a konfigurációs entrópia csökken. A termikus entrópia ugyanilyen mértékben nő (mivel az össz-entrópia nem változik). Tehát a megnyújtott gumiszál felmelegszik.

Ha egy hirtelen megnyújtott gumiszálát az ajkunkhoz vagy a nyelvünkhöz érintünk, érezhetjük a felmelegedést. A fordított folyamatot is megfigyelhetjük: ha a megnyújtott gumit hirtelen visszaengedjük egyensúlyi állapotába, akkor lehűl.

Még egy jelenséget érdemes megemlíteni a gumival kapcsolatban. Szemben a legtöbb anyaggal, amely a hőmérséklet emelésekor kiterjed, a gumi összehúzódik. Ennek oka, hogy hőközléskor a termikus entrópia mellett a konfigurációs entrópia is nő, így a molekulák rendezetlenebb, jobban összegabalyodott állapotba kerülnek.

12. Bizonyítsuk be az entalpia nyomásfüggését leíró összefüggés segítségével, hogy tökéletes gázok entalpiája nem függ a nyomástól.

Megoldás

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{n \cdot R}{p}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} - T \cdot \frac{n \cdot R}{p} = 0$$

13. Számítsuk ki 25 °C-on az O₂ és a C₂H₂ standard moláris belső energiáját, szabadenergiáját és szabadentalpiáját a standard moláris entalpia- és entrópia-értékekből:

$$H_m^0{}_{298}(\text{O}_2) = 0 \quad S_m^0{}_{298}(\text{O}_2) = 205,1 \text{ J/molK}$$

$$H_m^0{}_{298}(\text{C}_2\text{H}_2) = 226\,700 \text{ J/mol} \quad S_m^0{}_{298}(\text{C}_2\text{H}_2) = 200,9 \text{ J/molK}$$

(Ezek a 4. táblázatból vett adatok.)

Állítsuk nagyság szerinti sorrendbe az U_m^0 , H_m^0 , A_m^0 és G_m^0 adatokat.

Megoldás

$$U_m = H_m - p \cdot V_m = H_m - R \cdot T, \quad A_m = U_m - T \cdot S_m, \quad G_m = H_m - T \cdot S_m$$

$$\text{O}_2: U_m^0 = 0 - 8,314 \cdot 298 = -2478 \text{ J/mol} \approx \underline{-2,48 \text{ kJ/mol}}$$

$$A_m^0 = -2478 - 298 \cdot 205,1 = -2478 - 61120 = -63598 \text{ J/mol} \approx \underline{-63,6 \text{ kJ/mol}}$$

$$G_m^0 = 0 - 298 \cdot 205,1 = -61120 \text{ J/mol} \approx \underline{-61,1 \text{ kJ/mol}}$$

$$\text{C}_2\text{H}_2: U_m^0 = 226772 - 8,314 \cdot 298 = 224294 \text{ J/mol} \approx \underline{224,3 \text{ kJ/mol}}$$

$$A_m^0 = 224222 - 298 \cdot 200,9 = 224222 - 59868 = 164354 \text{ J/mol} \approx \underline{164,4 \text{ kJ/mol}}$$

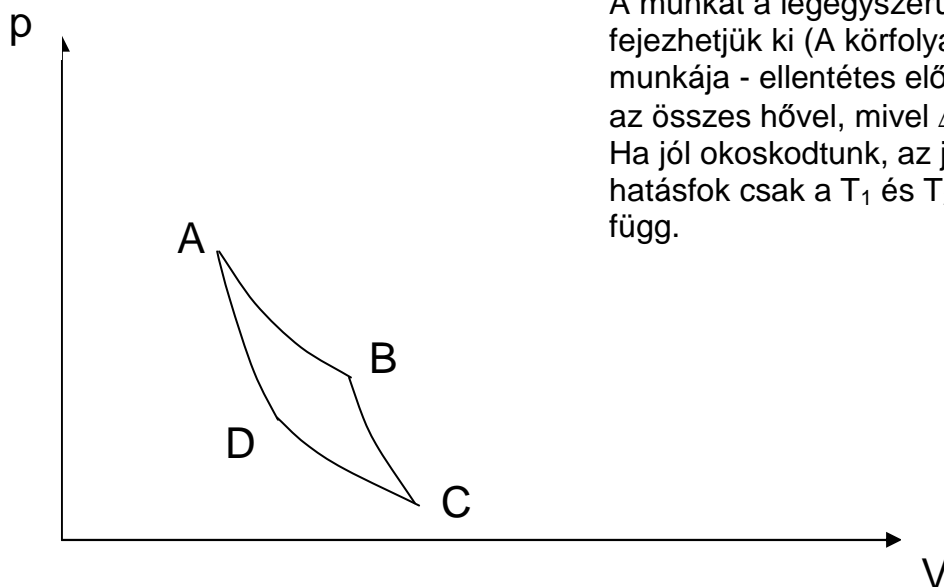
$$G_m^0 = 226700 - 298 \cdot 200,9 = 226700 - 59868 = 166832 \text{ J/mol} \approx \underline{166,8 \text{ kJ/mol}}$$

$$\text{Mindkét esetben: } A_m^0 < G_m^0 < U_m^0 < H_m^0$$

Megjegyzések:

- Nem kellett a feladat megfogalmazásakor külön kikötnünk, hogy tekintsük az oxigént és az acetilént tökéletes gáznak, mert a standard állapot gázok esetében mindig tökéletes gázállapotot jelent.
- Minden esetben ez a sorrend várható: $A_m^0 < G_m^0 < U_m^0 < H_m^0$. A definíció-egyenletek alapján könnyen beláthatjuk, hogy A_m a legkisebb és H_m a legnagyobb. G_m és U_m sorrendjét az határozza meg, hogy szoba-hőmérsékleten $T \cdot S_m$ nagyobb, mint $p \cdot V_m$.
- A legtöbb szerves és igen sok szerves vegyület esetében H_m^0 szoba-hőmérsékleten negatív (azaz az elemekből való képződés exoterm folyamat). Így a többi állapotfüggvény is negatív.

14. Egy tökéletes gázzal végrehajtott Carnot-körfolyamatban az AB izoterma hőmérséklete T_2 , a CD izotermaé T_1 . Felhasználva a 10. példa eredményeit, határozzuk meg a körfolyamat hatásfokát. ($\eta = -W/Q_2$, ahol W a teljes körfolyamat munkája, Q_2 pedig az AB lépésben felvett hő.)



A munkát a legegyszerűbben a hóból fejezhetjük ki (A körfolyamat összes munkája - ellentétes előjellel - megegyezik az összes hővel, mivel $\Delta U = 0 = W + Q$). Ha jól okoskodtunk, az jön ki, hogy a hatásfok csak a T_1 és T_2 hőmérsékletektől függ.

Megoldás

Csak a két izoterma mentén van hőközlés, ezért átnevezünk néhány mennyiséget a 10. példához képest: mindent, ami az A és B pontok között játszódik le, 2-es indexszel jelölünk, a C és D közötti lépést 1-es indexszel. Így T_2 -vel jelöljük a magasabb, T_1 -gyel az alacsonyabb hőmérsékletet.

$$Q = Q_1 + Q_2, \quad Q_1 = T_1 \cdot \Delta S_1, \quad Q_2 = T_2 \cdot \Delta S_2.$$

A 10. feladatból:

$$\Delta S_2 = n \cdot R \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} = n \cdot R \cdot \ln \frac{p_A}{p_B}$$

$$\Delta S_1 = n \cdot R \cdot \ln \frac{V_D}{V_C} = n \cdot R \cdot \ln \frac{p_C}{p_D} = -n \cdot R \cdot \ln \frac{p_D}{p_C} = -n \cdot R \cdot \ln \frac{p_A}{p_B}$$

$$Q_2 = n \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{p_A}{p_B} \quad Q_1 = -n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{p_A}{p_B}$$

$$\text{A teljes hőforgalom: } Q = n \cdot R \cdot \ln \frac{p_A}{p_B} \cdot (T_2 - T_1)$$

A munka ugyanennyi ellentétes előjellel (körfolyamat):

$$W = -n \cdot R \cdot \ln \frac{p_A}{p_B} \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\text{A hatásfok: } \eta = \frac{-W}{Q_2} = \frac{n \cdot R \cdot \ln \frac{p_A}{p_B} \cdot (T_2 - T_1)}{n \cdot R \cdot \ln \frac{p_A}{p_B} \cdot T_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

Látjuk, hogy az ideális Carnot-ciklus hatásfoka csak a két izoterma hőmérsékletétől függ. Ez nem érheti el az 1-et, mert a termodinamika III. főtétele szerint T_1 nem lehet 0 K. A gyakorlatban megvalósított hőerőgépek hatásfoka csak kisebb lehet a Carnot-ciklusénál.

Grofcsik András