

## A FUNDAMENTÁLIS EGYENLET KÉT REPRESENTÁCIÓBAN

### A differenciális fundamentális egyenlet

A fundamentális egyenlet a belső energiára:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_K)$$

A függvény teljes differenciálja, a differenciális fundamentális egyenlet:

$$\begin{aligned} dU = & \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_1, n_2, \dots} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_1, n_2, \dots} dV \\ & + \left( \frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{S, V, n_2, n_3, \dots} dn_1 + \left( \frac{\partial U}{\partial n_2} \right)_{S, V, n_1, n_3, \dots} dn_2 + \dots \end{aligned}$$

[Mi is az a teljes differenciál?

A teljes differenciált a többváltozós függvények differenciálása kapcsán vezethetjük be:

$$df = \sum_{k=1}^n f'_{x_k} dx_k,$$

ahol

$df$  az  $f$  függvény infinitezimális megváltozása egy adott  $(x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0)$  pontban a független változók infinitezimális  $dx_1 = x_1 - x_1^0, dx_2 = x_2 - x_2^0, \dots, dx_n = x_n - x_n^0$  megváltoztatására, míg

$$f'_{x_k} = \left( \frac{\partial f}{\partial x_k} \right)_{x_1, \dots, x_{k-1}, x_{k+1}, \dots, x_n}$$

az adott pontban.

## Geometriai értelmezése:

A teljes differenciál az  $f$  függvény megváltozása, ha az  $f$  függvény gráfját (kétdimenziós esetben felületét)  $(x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0)$  pontbeli érintősíkjal helyettesítjük.

## Miért érdekes?

Többváltozós függvényekkel gyakran találkozunk majd (pl. állapotegyenletek), s kíváncsiak lehetünk arra, hogy mi történik ezekkel a függvényekkel, ha a változókat kis mértékben megváltoztatjuk (Változást vizsgálunk, nem egyensúlyt? Emlékezzünk a TD kérdésfelvetéseire!)]

Használjuk a következő definíciókat!

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_1, n_2, \dots} \quad \text{és} \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_1, n_2, \dots} \quad \text{és} \quad \mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_1, n_2, \dots}$$

A definiált mennyiségek neve: hőmérséklet, nyomás, és az  $i$ -ik komponens kémiai (elektrokémiai) potenciálja.

Intenzív mennyiségek. Mit jelent? Mindjárt látjuk.

Később igazoljuk majd, hogy ezek a definíciók megegyeznek fiziológiai tapasztalataink szerint alkotott hőmérséklet fogalommal, valamint a mechanikai nyomás definíciójával. A kémiai potenciál egy új mennyiség!

Így a fundamentális egyenlet:

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

*Első észrevétel:*

Kvázisztatikus folyamatra

$$dw_{\text{térfogati}} = -pdV$$

*Második észrevétel:*

Ha az anyagmennyiség állandó

$$TdS = dU - dw_{\text{térfogati}}$$

és

$$dQ = TdS$$

a kvázisztatikus folyamat során felvett, illetve leadott hő.

*Harmadik észrevétel:*

$$dU = dQ + dw_{\text{térfogati}} + dw_{\text{kémiai}}$$

### Intenzív paraméterek és állapotegyenletek

A fundamentális egyenlet a belső energiára:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_K)$$

Ezért a parciális differenciálhányadosok is ugyanezen változók függvényei:

$$\begin{aligned} T &= T(S, V, n_1, n_2, \dots, n_K) \\ p &= p(S, V, n_1, n_2, \dots, n_K) \\ \mu_i &= \mu_i(S, V, n_1, n_2, \dots, n_K) \end{aligned}$$

Ezek a kifejezések: állapotegyenletek.

Mivel a belső energia homogén elsőfokú függvénye az extenzív változóknak, a fenn definiált mennyiségek homogén nulladfokúak lesznek ugyanezen változókra nézve.

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_K) = T(S, V, n_1, n_2, \dots, n_K)$$

Tehát ezt jelenti az intenzív mennyiség: a rendszer egy részének hőmérséklete megegyezik a teljes rendszer hőmérsékletével.

## Intenzív paraméterek az entrópia reprezentációban

A fundamentális egyenlet az entrópiára:

$$S=S(U, V, n_1, n_2, \dots, n_K)$$

A függvény teljes differenciálja, a differenciális fundamentális egyenlet:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, n_1, n_2, \dots} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, n_1, n_2, \dots} dV \\ + \left(\frac{\partial S}{\partial n_1}\right)_{U, V, n_2, n_3, \dots} dn_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial n_2}\right)_{U, V, n_1, n_3, \dots} dn_2 + \dots$$

Parciális deriválás szabályai segítségével, de a

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

egyenlet  $dS$ -re történő megoldásából is kifejezhetők a differenciálhányadosok:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, n_1, n_2, \dots} \quad \text{és} \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, n_1, n_2, \dots} \quad \text{és} \quad \frac{\mu_i}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U, V, n_1, n_2, \dots}$$

Szintén intenzív mennyiségekről van szó, de ezek most más változók függvényei! Ezek adják az entrópia alapú állapotegyenleteket.

Ennek megfelelően dolgozhatunk energia reprezentációban, illetve entrópia reprezentációban: ez attól függ, hogy az energia és az entrópia közül melyiket tekintjük függő és független változónak.

**FONTOS!** Mindig tudni kell, hogy milyen változókkal dolgozunk!

## A TERMODINAMIKA EGYENSÚLY FELTÉTELEI

### A termikus egyensúly, a hőmérséklet

Vizsgáljuk meg a következő rendszert: két részből álló, összességében izolált rendszer, melyet rögzített, merev, hővezető fal választ el egymástól, mely nem átjárható a kémiai komponensek számára.

Mi jellemzi a teljes rendszert? A részrendszerek extenzív változói.

$$U^\alpha, V^\alpha, n_1^\alpha, n_2^\alpha, \dots, n_K^\alpha, U^\beta, V^\beta, n_1^\beta, n_2^\beta, \dots, n_K^\beta, \dots$$

Mit tudunk a rendszerről?

1. A teljes belső energia állandó. A részrendszerek energiája változhat!
2. A teljes térfogat és a résztérfogatok állandók.
3. Az egyes komponensek teljes anyagmennyisége, illetve az alrendszerekben az anyagmennyiségek állandók.

A termodinamika II. axiómája szerint egyensúlyban  $U^\alpha$  és  $U^\beta$  olyan értéket vesznek fel, mely mellett az entrópia maximális lesz. A többi kényszert továbbra is fenntartjuk!

Matematikailag a szélsőérték (az egyensúly) feltétele:

$$dS=0$$

A rendszer teljes entrópiája:

$$S=S^\alpha(U^\alpha, V^\alpha, n_1^\alpha, n_2^\alpha, \dots, n_K^\alpha)+S^\beta(U^\beta, V^\beta, n_1^\beta, n_2^\beta, \dots, n_K^\beta)$$

Az entrópia infinitezimális megváltozása az energia transzfer következtében:

$$dS = \left( \frac{\partial S^\alpha}{\partial U^\alpha} \right)_{V^\alpha, n_1^\alpha, n_2^\alpha, \dots} dU^\alpha + \left( \frac{\partial S^\beta}{\partial U^\beta} \right)_{V^\beta, n_1^\beta, n_2^\beta, \dots} dU^\beta.$$

A hőmérséklet definícióját használva:

$$dS = \frac{1}{T^\alpha} dU^\alpha + \frac{1}{T^\beta} dU^\beta.$$

Az energia megmaradás miatt tudjuk:

$$dU^\alpha = -dU^\beta.$$

Ezért

$$dS = \left( \frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) dU^\alpha.$$

A termikus egyensúly feltétele tehát (mivel akkor  $dS=0$ ):

$$\frac{1}{T^\alpha} = \frac{1}{T^\beta} \quad \text{vagy} \quad T^\alpha = T^\beta$$

Mennyi pontosan  $U$  értéke egyensúlyban? Meghatározásához mi lenne szükséges?

A megoldás stabilitása? (minimum, maximum vagy inflexió)

Az entrópia maximum feltétele:

$$d^2S < 0$$

Ezt persze külön meg kell(ene) vizsgálni!

## A hőmérséklet és a hőmérséklet ...

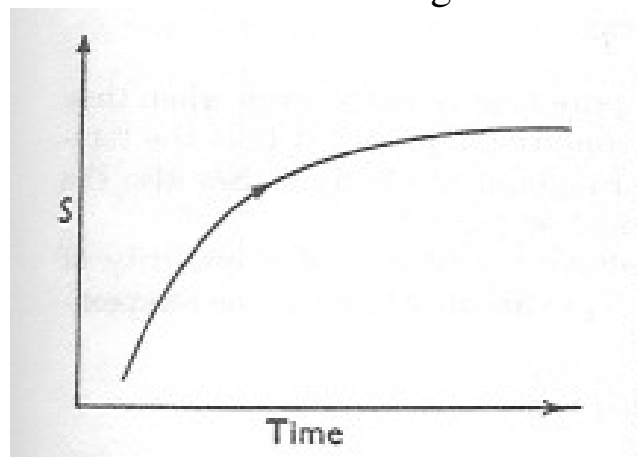
Hogyan viszonyul a termodinamikában definiált hőmérséklet ahhoz a fogalomhoz, melyet a mindennapokban ismerni vélünk?

*Első észrevétel:*

Mi történik, ha a két egyensúlyi alrendszert hőszigetelő fal választja el egymástól és  $T^\alpha > T^\beta$ , majd a falat hővezetővé tesszük?

Ekkor a rendszer már nincs egyensúlyban, hő (energia) áramlik úgy, hogy a teljes rendszer entrópiája növekszik ( $dS > 0$ ), s ez az egyensúly eléréséig tart. (Ez a gondolat óvatosan kezelendő, ahogy a következő ábra is!)

ÁBRA: Denbigh



Ebből, valamint a hőmérsékletek viszonyából következik, hogy  $dU^\alpha < 0$ . Ez mit jelent?

*Második észrevétel:*

Az általunk definiált hőmérséklet intenzív. Ez is rendben?

A formális termodinamikai definíció konzisztens a fiziológiai tapasztalataink alapján „megérezett” hőmérséklet koncepcióval.

## A hőmérséklet és egységei

*Első észrevétel:*

A hőmérséklet és az entrópia definíciója összefügg egymással.

*Második észrevétel:*

Léteznek empirikus hőmérsékleti skálák, melyek összhangban vannak fiziológiai tapasztalatainkkal.

A Celsius-hőmérséklet skála és a Fahrenheit-féle hőmérsékleti skála a két legelterjedtebb.

*Harmadik észrevétel:*

Létezik olyan termodinamikai rendszer, mely két hőtartállyal áll kapcsolatban, s egy körfolyamat során az egyikből felvett energia és a másiknak leadott energia hányadosa a két hőtartály termodinamikai hőmérsékletének hányadosa. Ez mérhető mennyiség!

Mit a jelentősége?

A termodinamikai hőmérséklet zéró pontja szigorúan meghatározott, nem tolnak el, nem viszonyítható egy adott, önkényesen választott test referenciaállapotához. Az egyedüli megválasztható mennyiség a hőmérséklet egysége (a skála beosztása).

Így például:

Legyen  $T_s$  a telített vízgőz termodinamikai hőmérséklete 101325 Pa nyomáson, s legyen  $T_i$  az olvadó jég termodinamikai hőmérséklete 101325 Pa nyomáson. A

$$\frac{|q_s|}{|q_i|} = \frac{T_s}{T_i} = 1,366$$

hányados mérhető!



Innentől már csak a skála megválasztása kérdéses!

A termodinamikai hőmérsékletskála a Kelvin-skála.

Definiáljuk a  $T_s - T_i = 100$  különbséget! Ez a két pont megegyezik a Celsius-skála 0 és 100 értékének. A két egyenlet együtt kijelöli a termodinamikai hőmérsékleti skála kezdőpontját is,  $-273,15$  °C-t.

Alternatív módon: legyen a víz hármaspontjának termodinamikai hőmérséklete  $273,16$  K, a skála beosztás pedig legyen ennek a hőmérsékletnek a  $273,16$ -od része. Ez a definíció impliciten persze használja a  $0$  K hőmérsékletet is!

A Kelvin és a Celsius-féke skála összefüggése:

$$t/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273,15.$$

Fontos a szerepe a Nemzetközi Hőmérsékletskálának (ITS-90) is, ami bizonyos kiválasztott anyagok jól reprodukálható állapotainak termodinamikai hőmérsékleteit tekinti alappontoknak. 14 anyagot használ erre a célra, a tulajdonságok hőmérséklete között interpolációs sémákat használ, s ezzel *közelíti* a Kelvin-skálát. Lényege a jó reprodukálhatóság!

Igazában nem „skála”, hanem műszer kalibrációs standard.

## Állandó entrópiájú összetett rendszer egyensúlya

Levezetés, diszkusszió: ld. Keszei Ernő jegyzet.

Eredmény nagyon hasonló!

Fontos különbség: entrópia maximum – energia minimum.

Szintén Keszei jegyzet: ahol az entrópiának maximuma van, ott az energiának minimuma!

## A termikus és mechanikai egyensúly

Vizsgáljuk meg a következő rendszert: két részből álló, összességében izolált rendszer, melyet nem-rögzített (flexibilis), hővezető fal választ el egymástól, mely nem átjárható a kémiai komponensek számára.

Figyelem: a jegyzet más típusú levezetést használ, az izentropikus rendszert.

Mi jellemzi a teljes rendszert?

$$U^{\alpha}, V^{\alpha}, n_1^{\alpha}, n_2^{\alpha}, \dots, n_K^{\alpha}, U^{\beta}, V^{\beta}, n_1^{\beta}, n_2^{\beta}, \dots, n_K^{\beta}, \dots$$

Mit tudunk a rendszerről?

1. A teljes belső energia állandó. A részrendszerek energiája változhat!
2. A teljes térfogat állandó. A részrendszerek térfogatai változhatnak.
3. Az egyes komponensek teljes anyagmennyisége, illetve az alrendszerekben az anyagmennyiségek állandók.

A termodinamika II. axiómája szerint  $U^{\alpha}$  és  $U^{\beta}$ , valamint a  $V^{\alpha}$  és  $V^{\beta}$  olyan értéket vesznek fel, mely mellett az entrópia maximális lesz.

Matematikailag a szélsőérték feltétele:

$$dS=0$$

A rendszer teljes entrópiája:

$$S = S^\alpha(U^\alpha, V^\alpha, n_1^\alpha, n_2^\alpha, \dots, n_K^\alpha) + S^\beta(U^\beta, V^\beta, n_1^\beta, n_2^\beta, \dots, n_K^\beta)$$

Az entrópia infinitezimális megváltozása az energia transzfer és a térfogat megváltozása következtében:

$$dS = \left( \frac{\partial S^\alpha}{\partial U^\alpha} \right)_{V^\alpha, n_1^\alpha, n_2^\alpha, \dots} dU^\alpha + \left( \frac{\partial S^\beta}{\partial U^\beta} \right)_{V^\beta, n_1^\beta, n_2^\beta, \dots} dU^\beta \\ + \left( \frac{\partial S^\alpha}{\partial V^\alpha} \right)_{U^\alpha, n_1^\alpha, n_2^\alpha, \dots} dV^\alpha + \left( \frac{\partial S^\beta}{\partial V^\beta} \right)_{U^\beta, n_1^\beta, n_2^\beta, \dots} dV^\beta$$

A hőmérséklet és a nyomás definícióját használva:

$$dS = \frac{1}{T^\alpha} dU^\alpha + \frac{1}{T^\beta} dU^\beta + \frac{p^\alpha}{T^\alpha} dV^\alpha + \frac{p^\beta}{T^\beta} dV^\beta.$$

Az izolált rendszer energiájának és térfogatának megmaradása miatt tudjuk:

$$dU^\alpha = -dU^\beta \quad \text{és} \quad dV^\alpha = -dV^\beta.$$

Ezért

$$dS = \left( \frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) dU^\alpha + \left( \frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) dV^\alpha$$

Mivel egyensúlyban a kifejezésnek nullával kell egyenlőnek lennie tetszőleges és egymástól független  $dU^\alpha$  és  $dV^\alpha$  értékekre, az egyensúly feltétele a következő lesz:

$$\frac{1}{T^\alpha} = \frac{1}{T^\beta} \quad \text{és} \quad \frac{p^\alpha}{T^\alpha} = \frac{p^\beta}{T^\beta}$$

vagy

$$T^\alpha = T^\beta \quad \text{és} \quad p^\alpha = p^\beta .$$

Az első egyenlet a termikus egyensúly feltétele, az utóbbi a mechanikai egyensúlyé. Ez utóbbi eredmény megegyezik a klasszikus mechanikából várt eredménnyel, és azt mutatja, hogy  $p$  termodinamikai azonosítása helyes volt!

Mennyi pontosan  $U$  és  $V$  értéke egyensúlyban? Meghatározásához mi lenne szükséges?

Ebből a két egyenletből, valamint a teljes rendszer belső energiájának és térfogatának állandóságából kiszámíthatók a részrendszerek belső energiái és térfogatai.

Mi történik, ha a kezdetben merev, rögzített falat flexibilissé változtatjuk?

### A termikus és kémiai egyensúly

Vizsgáljuk meg a következő rendszert: két részből álló, összességében izolált rendszer, melyet rögzített, merev hővezető fal választ el egymástól, ami mindazonáltal átjárható a rendszer egyik kémiai komponense (1-es jelű) számára.

Mi jellemzi a teljes rendszert?

$$U^\alpha, V^\alpha, n_1^\alpha, n_2^\alpha, \dots, n_K^\alpha, U^\beta, V^\beta, n_1^\beta, n_2^\beta, \dots, n_K^\beta, \dots$$

Mit tudunk a rendszerről?

1. A teljes belső energia állandó. A részrendszerek energiája változhat!

2. A teljes térfogat állandó. A részrendszerek térfogatai nem változhatnak.
3. Az egyes komponensek teljes anyagmennyisége állandó, de az alrendszerekben az egyik komponens anyagmennyiségei változhatnak.

A termodinamika II. axiómája szerint  $U^\alpha$  és  $U^\beta$ , valamint a  $n^\alpha$  és  $n^\beta$  olyan értéket vesznek fel, mely mellett az entrópia maximális lesz.

Matematikailag a szélsőérték (egyensúly) feltétele:

$$dS=0$$

A rendszer teljes entrópiája:

$$S=S^\alpha (U^\alpha, V^\alpha, n_1^\alpha, n_2^\alpha, \dots, n_K^\alpha)+ S^\beta (U^\beta, V^\beta, n_1^\beta, n_2^\beta, \dots, n_K^\beta)$$

Az entrópia infinitezimális megváltozása az energia transzfer és az anyagmennyiségek megváltozása következtében:

$$dS = \left( \frac{\partial S^\alpha}{\partial U^\alpha} \right)_{V^\alpha, n_1^\alpha, n_2^\alpha, \dots} dU^\alpha + \left( \frac{\partial S^\beta}{\partial U^\beta} \right)_{V^\beta, n_1^\beta, n_2^\beta, \dots} dU^\beta \\ + \left( \frac{\partial S^\alpha}{\partial n_1^\alpha} \right)_{U^\alpha, V^\alpha, n_2^\alpha, \dots} dn_1^\alpha + \left( \frac{\partial S^\beta}{\partial n_1^\beta} \right)_{U^\beta, V^\beta, n_2^\beta, \dots} dn_1^\beta$$

A hőmérséklet és a kémiai potenciál definícióját használva:

$$dS = \frac{1}{T^\alpha} dU^\alpha + \frac{1}{T^\beta} dU^\beta + \frac{\mu_1^\alpha}{T^\alpha} dn_1^\alpha + \frac{\mu_1^\beta}{T^\beta} dn_1^\beta .$$

Az izolált rendszer energiájának és anyagmennyiségének megmaradása miatt tudjuk:

$$dU^\alpha = -dU^\beta \quad \text{és} \quad dn_1^\alpha = -dn_1^\beta$$

Ezért

$$dS = \left( \frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) dU^\alpha + \left( \frac{\mu_1^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu_1^\beta}{T^\beta} \right) dn_1^\alpha$$

Mivel egyensúlyban a kifejezésnek nullával kell egyenlőnek lennie tetszőleges és egymástól független  $dU^\alpha$  és  $dn_1^\alpha$  értékekre, az egyensúly feltétele a következő lesz:

$$\frac{1}{T^\alpha} = \frac{1}{T^\beta} \quad \text{és} \quad \frac{\mu_1^\alpha}{T^\alpha} = \frac{\mu_1^\beta}{T^\beta}$$

vagy

$$T^\alpha = T^\beta \quad \text{és} \quad \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta .$$

Az első egyenlet a termikus egyensúly feltétele, az utóbbi a kémia egyensúlyé. Ennek a mennyiségnek nincs korábbi tanulmányainkból vett megfelelője.

Mennyi pontosan  $U$  és  $n_1$  értéke egyensúlyban? Meghatározásához mi lenne szükséges?

Ebből a két egyenletből, valamint a teljes rendszer belső energiájának és anyagmennyiségének állandóságából kiszámíthatók a részrendszerek belső energiái és anyagmennyiségei.

Természetesen több komponensre átengedő falra is általánosítható.

Mi történik, ha a kezdetben egy adott komponenst nem átengedő falat átengedővé változtatunk?

A kémiai komponensek a kisebb kémiai potenciálú helyre vándorolnak!

## Speciális eset: kémiai reakciók egyensúlya

Ezt később megtárgyaljuk!