

1. Különböző (egy komponensű) fizikai rendszerek feltételezett fundamentális egyenleteit közöljük. A tíz egyenletből öt ellentmond a termodinamika valamelyik posztulátumának. Ellenőrizzük ezt az állítást! (Az egyenletekben szereplő $\vartheta, \nu_0, R \in \mathbb{R}^+$; törtkitevők előfordulása esetén csak a pozitív valós gyökökkel számoljunk!)

a) $S(U, V, n) = \sqrt[3]{\frac{R^2 n V U}{\nu_0 \vartheta}}$ f) $S(U, V, n) = nR \ln \left(R \vartheta \nu_0 \frac{UV}{n^2} \right)$
 b) $S(U, V, n) = \sqrt[3]{\frac{R n^2 U^2}{\vartheta^2 V^2}}$ g) $S(U, V, n) = \sqrt{\frac{R n U}{\vartheta} e^{-\frac{V^2}{n^2 \nu_0^2}}}$
 c) $S(U, V, n) = \sqrt{\frac{R n U}{\vartheta} + \left(\frac{R V}{\nu_0} \right)^2}$ h) $S(U, V, n) = \sqrt{\frac{R n U}{\vartheta} e^{-\frac{UV}{n R \vartheta \nu_0}}}$
 d) $S(U, V, n) = \frac{R^2 \vartheta V^3}{\nu_0^3 n U}$ i) $U(S, V, n) = \frac{\nu_0 \vartheta S^2}{R V} e^{\frac{S}{n R}}$
 e) $S(U, V, n) = \sqrt[5]{\frac{R^3 n^2 V U^2}{\nu_0 \vartheta^2}}$ j) $U(S, V, n) = \frac{R \vartheta n V \left(1 + \frac{S}{n R} \right)}{\nu_0 e^{\frac{S}{n R}}}$

2. Az 1. feladatban szereplő minden olyan rendszerre, amelynek fundamentális egyenletét a termodinamika posztulátumaival összhangban lévőnek találtuk, írjuk fel a három állapotegyenletet is!
3. Az egyatomos ideális gázokról alkotott ismereteinket az $U = \frac{3}{2} n R T$ és a $P V = n R T$ konstitutív egyenletekkel fejezzük ki. Adjuk meg a rendszer fundamentális egyenletét teljes derivált, majd integrális formában is!
4. Az ún. ideális *van der Waals*-fluidumra a következő konstitutív egyenletek írhatók fel: $P = \frac{R T}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ és $u + \frac{a}{v} = c R T$, ahol $a, b, c, R \in \mathbb{R}^+$ a rendszert jellemző konstansok, $b < v$. Írjuk fel a rendszer fundamentális egyenletét!
5. Vizsgáljuk meg, hogy a 3. és 4. feladatban megoldásként kapott fundamentális egyenletek összhangban vannak-e a termodinamika IV. posztulátumával!
6. Egy egyatomos ideális gáz 2 molját négy állapot (A, B, C és D) között kvázi-stacionárius folyamatokban egy cikluson visszük keresztül. Adjuk meg a táblázat hiányzó adatait, majd ábrázoljuk a ciklust a P – V és a T – S síkon!

Állapot	U /kJ	S /J·K ⁻¹	T /K	P /kPa	V /dm ³	Folyamat	ΔU /kJ	ΔS /J·K ⁻¹	W /kJ	Q /kJ
A	1,8000	122,88	72,167	10	120	A→B, izoterm kompresszió				
B	1,8000	119,85			100	B→C, izobár hűtés				
C					50	C→D, izokór hevítés				
D						D→A, adiabatikus kiterjesztés				

7. Egy egyatomos ideális gáz 2 molja 0 °C-on 45 dm³ térfogatú. A gázt adiabatikus, kvázi-stacionárius folyamatban hagyjuk kitágulni, ameddig hőmérséklete –50°C-ra nem esik. Állapítsuk meg a nyomást a kezdeti és a végállapotban, illetve a térfogatváltozás mértékét! Ábrázoljuk a folyamatot a P – V és a T – S síkon!

Emlékeztetőül.

- Annak, hogy egy fundamentális egyenlet az I., II. és III. posztulátummal összhangban legyen, *szükséges és elégséges feltétele*, hogy *i.)* az $S(U, V, n)$ függvény differenciálható legyen minden olyan esetben, amikor változóinak értéke fizikailag értelmes, vagyis amikor $\tilde{U}, \tilde{V}, \tilde{n} \in \mathbb{R}^+$ (ahol a mennyiség jele felett álló \sim azt jelenti, hogy a mennyiséget mértékegységével elosztjuk, vagyis csak „számértékét” vesszük); *ii.)* hogy a függvény változóinak ezen halmazán pozitív valós értékeket vegyen fel; *iii.)* hogy e teljes halmazon $\frac{\partial S}{\partial U} > 0$; és *iv.)* hogy az $S(U, V, n)$ függvény legyen változóinak *homogén elsőfokú* függvénye.
- Egy $S(U, V, n)$ függvény a változók homogén elsőfokú függvénye, ha $\forall \lambda \in \mathbb{R}$ esetén $S(\lambda U, \lambda V, \lambda n) = \lambda S(U, V, n)$. Ennek ellenőrzéséhez a függvényt megadó képletben U, V és n helyére írjuk be ezek λ -szorosát, majd végezzünk egyszerűsítéseket: az így kapott eredmény az eredeti függvény λ -szorosa kell legyen, ha a függvény valóban homogén elsőfokú. ($U(S, V, n)$ függvények esetén hasonlóképp járjunk el!)
- Egy fundamentális egyenlet akkor van összhangban a IV. posztulátummal, ha $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$. Ezt ellenőrizendő, számítsuk ki a hőmérsékletet annak definíciója szerint, majd $S(U, V, n)$ -ben változócsere végrehajtva adjuk meg az $S(T, V, n)$ függvényt. E függvénynek kell kiszámítanunk a határértéket $T \rightarrow 0$ esetben!
- *Fundamentális egyenletnek* nevezünk minden olyan egyenletet, amely megadja az $S = S(U, V, \mathbf{n})$ vagy az $U = U(S, V, \mathbf{n})$ függvényt integrális formában vagy teljes deriváltként. Az entrópia teljes deriváltja $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i$, a belső energia teljes deriváltja $dU = T dS - P dV + \sum_i \mu_i dn_i$ alakú. Általánosságban $U = T S - P V + \sum_i \mu_i n_i$.
- *Állapotegyenletnek* az olyan egyenleteket nevezzük, amelyek az entrópia bázison értelmezett intenzív változókat U, V és \mathbf{n} , vagy az energia bázison vett intenzív változókat S, V és \mathbf{n} függvényeként adják meg. Entrópia bázison az intenzív változók: $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, \mathbf{n}}$, $\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, \mathbf{n}}$, $-\frac{\mu_i}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U, V, n_j \neq i}$. Belső energia bázison az intenzív változók: $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \mathbf{n}}$, $-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \mathbf{n}}$, $\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq i}$.
- *Konstitutív egyenletnek* nevezünk minden egyéb olyan egyenletet, amely a rendszert leíró változók között valamilyen összefüggést állapít meg.
- Az egyatomos ideális gáz entrópiája $S = S(U, V, n) = n s_0 + \frac{3}{2} n R \ln \left(\frac{\tilde{U}}{n} \right) + n R \ln \left(\frac{\tilde{V}}{n} \right)$ alakú, ahol s_0 konstans.

Néhány példa megoldása.

1/a) feladat. A könnyebbség érdekében először is vezessük be az $a = \frac{R^2}{\nu_0 \vartheta}$ jelölést; így a vizsgálandó fundamentális egyenlet $S(U, V, n) = \sqrt[3]{anVU}$ alakban írható fel. Könnyen belátható, hogy ez a függvény az U , V és n változók fizikailag reális (pozitív) értékei mellett értelmezett, pozitív értékű és differenciálható is. A homogén elsőfokúságot bizonyítja, hogy $S(\lambda U, \lambda V, \lambda n) = \sqrt[3]{a \lambda n \lambda V \lambda U} = \lambda S(U, V, n)$ bármely λ valós számra. A hőmérséklet reciprokát a termikus állapotegyenlet felírásával $\frac{1}{T} = \frac{\partial}{\partial U} S(U, V, n) = \frac{1}{3} \sqrt[3]{\frac{anV}{U^2}}$ alakban adhatjuk meg. Nemcsak ez a kifejezés, de reciproka (a termodinamikai hőmérséklet) is láthatólag pozitív a változók fizikailag reális (pozitív) értékei mellett. A kifejezést U -ra rendezve kapjuk, hogy $U(T, V, n) = \sqrt{\frac{T^3 anV}{27}}$, amit felhasználhatunk az eredeti fundamentális egyenletben egy $U \rightarrow T$ változócsereére. Ebből $S(T, V, n) = \sqrt{\frac{anTV}{3}}$, és valóban, $\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V, n) = 0$, ami igazolja a IV. posztulátum teljesülését. Feladatunk még a mechanikus és a kémiai állapotegyenletek meghatározása – a termikusát korábban már felírtuk. E két további állapotegyenletet mint $\frac{P}{T} = \frac{\partial}{\partial V} S(U, V, n) = \frac{1}{3} \sqrt[3]{\frac{anU}{V^2}}$ és $-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial}{\partial n} S(U, V, n) = \frac{1}{3} \sqrt[3]{\frac{aUV}{n^2}}$ kaphatjuk meg.

1/i) feladat. Ez a – most belső energia bázisú – fundamentális egyenlet változóinak fizikailag reális értéke mellett szintén értelmezett, pozitív értékű és a változók szerint differenciálható. A homogén elsőfokúságot bizonyítja, hogy $U(\lambda S, \lambda V, \lambda n) = \frac{\nu_0 \vartheta \lambda^3 S^2}{R \lambda V} e^{\frac{\lambda S}{\lambda n R}} = \lambda U(S, V, n)$ bármely λ valós számra. A hőmérsékletet definiáló termikus állapotegyenlet itt $T = \frac{\partial}{\partial S} U(S, V, n) = \left[S(2nR + S) \vartheta \nu e^{\frac{S}{nR}} \right] / [nR^2V]$ alakú. Ez láthatólag pozitív a változók fizikailag reális (pozitív) értékei mellett. A kifejezésből S ugyan nem adható meg explicit formában, az viszont látszik, hogy $T = 0$ esetben $S = 0$, és így a IV. posztulátum is teljesül. Végül a mechanikus és a kémiai állapotegyenlet: $-P = \frac{\partial}{\partial V} U(S, V, n) = \left(S^2 \vartheta \nu e^{\frac{S}{nR}} \right) / (RV^2)$ és $\mu = \frac{\partial}{\partial n} U(S, V, n) = \left(-S^3 \vartheta \nu e^{\frac{S}{nR}} \right) / (n^2 R^2 V)$.

6. feladat. A feladat megoldásával kapott értékeket a következő táblázatban rögzítettük; a számítás menete a táblázatban szereplő számok mellett felső indexben feltüntetett római számoknak megfelelően rekonstruálható.

Állapot	U /kJ	S /J·K ⁻¹	T /K	P /kPa	V /dm ³
A	1,8000	122,88	72,167	10,00	120,0
B	1,8000	119,85	72,167 ^(I)	12,00 ^(II)	100,0
C	0,9000 ^(V)	91,04 ^(VI)	36,084 ^(IV)	12,00 ^(III)	50,0
D	3,2266 ^(X)	122,88 ^(XI)	129,364 ^(IX)	43,02 ^(VIII)	50,0 ^(VII)

Folyamat	ΔU /kJ	ΔS /J·K ⁻¹	W /kJ	Q /kJ
A→B, <i>izoterm kompresszió</i>	0,000 ^(XII)	-3,032 ^(XII)	0,219 ^(XIV)	-0,219 ^(XIII)
B→C, <i>izobár hűtés</i>	-0,900 ^(XII)	-28,814 ^(XII)	0,600 ^(XV)	-1,500 ^(XVI)
C→D, <i>izokór hevítés</i>	2,326 ^(XII)	31,846 ^(XII)	0,000 ^(XVII)	0,900 ^(XVIII)
D→A, <i>adiabatikus kiterjesztés</i>	-1,426 ^(XII)	0,000 ^(XII)	-1,426 ^(XX)	0,000 ^(XIX)

A számítás menete:

- (I) Mivel az A→B állapotváltozás izoterm, a hőmérséklet B-ben ugyanaz, mint A-ban.
- (II) A $PV = nRT$ egyenletből, vagy – mivel az A→B állapotváltozás izoterm –, egyszerűbben a *Boyle–Mariotte-törvény*ből adódóan.
- (III) Mivel a B→C állapotváltozás izobár, a nyomás C-ben ugyanaz, mint B-ben.
- (IV) A $PV = nRT$ egyenletből, vagy – mivel a B→C állapotváltozás izobár –, egyszerűbben *Gay-Lussac I. törvény*éből adódóan.
- (V) Az $U = \frac{3}{2}nRT$ egyenletből.
- (VI) Az Emlékeztetőben megadott fundamentális egyenletből.
- (VII) Mivel a C→D állapotváltozás izokór, a térfogat D-ben ugyanaz, mint C-ben.
- (VIII) Levezethető, hogy az adiabaták seregének egyenlete az adott rendszerben $V^5 P^3 = konstans$. Mivel a D és A állapotok egyazon adiabatához tartoznak, a konstans értékét az A állapotot jellemző adatokból meghatározva a nyomás értéke D-ben megkapható (a térfogat D-ben már ismert).
- (IX) A $PV = nRT$ egyenletből.
- (X) Az $U = \frac{3}{2}nRT$ egyenletből.
- (XI) Mivel a D→A állapotváltozás adiabatikus, az entrópia D-ben ugyanaz, mint A-ban.
- (XII) A belső energia és az entrópia megváltozása meghatározható egyszerű kivonással a folyamat vég- és kezdeti állapotára jellemző értékek különbségeként.

(XIII) Izoterm állapotváltozásra $Q = T\Delta S$.

(XIV) A $\Delta U = Q + W$ egyenletből.

(XV) Izobár állapotváltozásra $W = -P\Delta V$.

(XVI) A $\Delta U = Q + W$ egyenletből.

(XVII) Izokór állapotváltozásra $W = 0$.

(XVIII) Izokór állapotváltozásra $\Delta U = Q$.

(XIX) Adiabaticus állapotváltozásra $Q = 0$.

(XX) Adiabaticus állapotváltozásra $\Delta U = W$.

A ciklust az alábbi ábrákon a P – V és a T – S síkon is ábrázoltuk.

