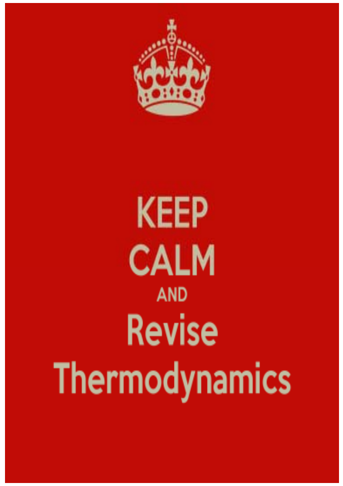
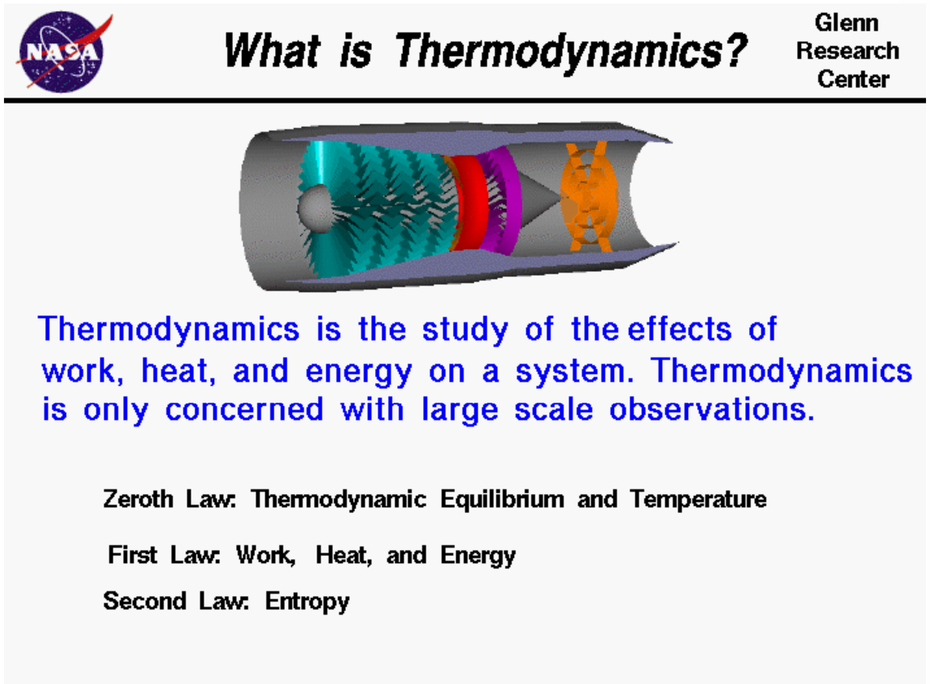
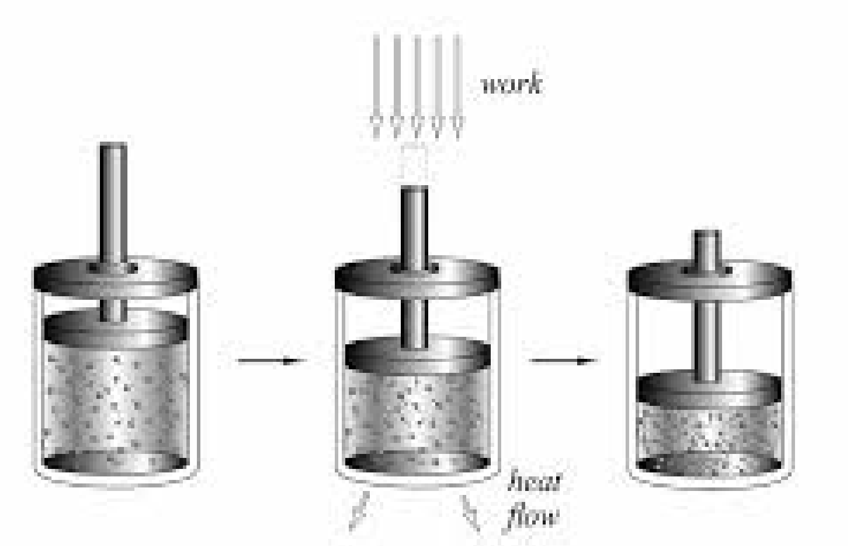
Termodinamika másképpen



A gumiszalag termodinamikája

Bevezetés

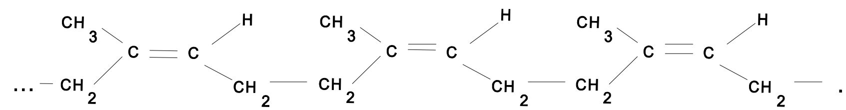


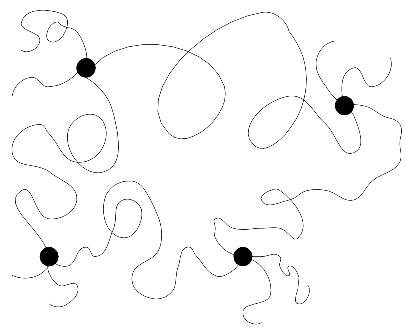


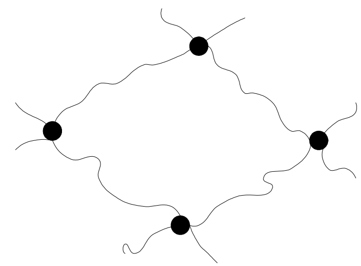
- Az előadásokon a termodinamika törvényeit hagyományosan az ideális gázok alkalmazásával vezetjük le (térfogati munka).
- A megismert összefüggések azonban nemcsak (tökéletes) gázokra érvényesek, és így sokat mondhatnak a mindennapi életben előforduló anyagokról is.

Vegyük például a gumiszalagot!

- A természetes gumi *cis*-isoprén monomerekből felépülő láncmolekula **(a)**.
- **C. Goodyear** 1839-ben fedezte fel, hogy a láncokat kénhidakkal össze lehet kapcsolni.
- Az így képződő térhálós szerkezetű gumi rugalmasságát az adja, hogy ellazult állapotban a láncok összegubancolódnak **(b)**, míg nyújtóerő hatására kifeszülnek **(c)**.


(a)


(b)


(c)

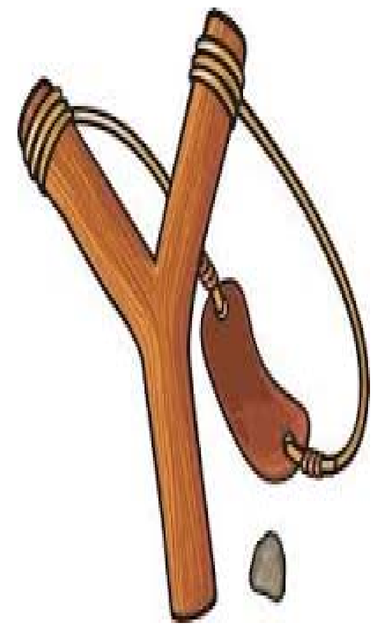
A nyújtási munka

- Definíció: $\mathrm{d}w = f\mathrm{d}l$

  $\mathrm{d}w$ – elemi munka (reverzíbilis nyújtás)

  f – feszítő erő (= visszahúzó erő)

  $\mathrm{d}l$ – elemi megnyúlás



- Hooke-törvény: $f = k(l - l_0)$

  k – erőállandó (függhet l – től és T – től)

  $(l - l_0)$ – megnyúlás

2. Kísérlet

- Egy hosszabb gumiszalagból fogjunk ujjaink közé egy kb. 1 cm-es darabot, s miközben alsó ajkunkhoz tartjuk, lassan nyújtsuk ki 6-7 cm-re!
- Ismételjük meg a kísérletet úgy, hogy a nyújtást gyorsan, egy erőteljes mozdulattal hajtjuk végre! Ez utóbbi esetben a gumi melegedését fogjuk érezni.
- Tartsuk a gumit távol magunktól a kifeszített állapotban kb. 1 percig (hűtés), majd ismételten az alsó ajkunkhoz tartva engedjük a gumit gyorsan összehúzódni! Most a hőmérséklet csökkenését fogjuk érzeni.
- A hőeffektus mindkét esetben kicsi, de többszöri próbálkozással bizonyosan érzékelhető.

1. Feladat

Definiáljuk a rendszeren végzett munkát a kétféle nyújtásra ill. a rendszer által végzett munkát a szalag elernyedésekor!

a) Reverzíbilis nyújtás – Hooke-törvény

$$\text{legyen } x = l - l_0, \text{s így } \mathrm{d}x = \mathrm{d}l$$

$$w = \int \mathrm{d}w = \int_0^x f \mathrm{d}x = \int_0^x kx\,\mathrm{d}x = \left[k\frac{x^2}{2} \right]_0^x = \frac{1}{2}k\left(l - l_0\right)^2$$

b) „Adiabatikus” nyújtás állandó külső erővel $\left(f_{\text{ext}}\right)$

$$w = \int \mathrm{d}w = f_{\text{ext}} \int_0^x \mathrm{d}x = f_{\text{ext}}\left[x\right]_0^x = f_{\text{ext}}\left(l - l_0\right)$$

c) „Adiabatikus” elernyedés (összehúzódás)

$$w = \int \mathrm{d}w = -f\int_0^x \mathrm{d}x = -k(l - l_0)\left[x\right]_0^x = -k\left(l - l_0\right)^2$$

2. Feladat

Alkalmazzuk a termodinamika első és második főtételét a gumiszalagra, s vezessünk le egy kifejezést a belső energia változására! Tételezzük fel, hogy nyújtáskor a gumi térfogata nem változik (a megfeszített gumiszalag keskenyebb)!

I. főtétel $\mathrm{d}U = \mathrm{d}q + \sum \mathrm{d}w = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w_{\text{térf}} + \mathrm{d}w_{\text{nyújtás}} = \mathrm{d}q - p\mathrm{d}V + f\mathrm{d}l$

$$\text{mivel } V = \text{állandó, így}$$

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}q + f\mathrm{d}l$$

II. főtétel $\mathrm{d}q_{\text{rev}} = T\mathrm{d}S$

Az I. és II. főtétel egyesítése – válasszuk a reverzíbilis nyújtást!

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + f\mathrm{d}l$$

3. Feladat: Izoterm reverzíbilis nyújtás

Az előzőekben kapott kifejezést felhasználva vezessünk le egy összefüggést, amely megadja a gumiszalag belső energiájának hosszúság szerinti változását állandó hőmérsékleten!

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + f\mathrm{d}l$$

$$T = \text{állandó}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T + f$$

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T \approx 0$$

Állandó hőmérsékleten az erő által végzett munka két dologra fordítódik, a belső energia ill. az entrópia változtatására.

Feltételezés: *A belső energia változása állandó hőmérsékleten és reverzíbilis nyújtáskor elhanyagolható,* mert csak az intermolekuláris erők ellen dolgozunk, s így valódi kötésfelhasadás nincsen.

A munkavégzés zöme az entrópia változtatására fordítódik. Az entrópia növekszik vagy csökken a nyújtáskor?

3. Feladat: Folytatás I.

Az entrópia hosszúságtól való függését nem ismerjük. Ennek levezetése érdekében először adjunk meg egy összefüggést a gumiszalag szabadenergiájának változására!

$$A = U - TS,$$

$$\mathrm{d}A = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T \quad \text{és} \quad \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + f\mathrm{d}l\,,$$

$$\mathrm{d}A = T\mathrm{d}S + f\mathrm{d}l - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T,$$

$$\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T + f\mathrm{d}l.$$

Mivel A állapotfüggvény,

$$\mathrm{d}A = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_l \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)_T \mathrm{d}l,$$

$$-S = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_l, \text{és } f = \left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)_T.$$

3. Feladat: folytatás II.

Alkalmazzuk az ebből származó **Maxwell-**féle összefüggést.

$$\text{Mivel} -S = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_l \text{ és } f = \left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)_T,$$

a Maxwell-féle összefüggés szerint

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l.$$

Ideális gumira

$f = k\left(l - l_0\right)$ és $k = aT$, így

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l = \left(\frac{\partial\left\{aT\left(l - l_0\right)\right\}}{\partial T}\right)_l = a\left(l - l_0\right) > 0.$$

3. Feladat: Folytatás III.

Alkalmazzuk a kapott összefüggéseket a belső energia megnyúlás hatására történő megváltozásának leírására.

Mivel $\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T + f,$

és a levezetett összefüggés szerint

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l = a\left(l - l_0\right),$$

így

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = -T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l + f = -aT\left(l - l_0\right) + f = -k\left(l - l_0\right) + f$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = -f + f \equiv 0.$$

3. Feladat: Összefoglalás

Ideális gumira

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T \equiv 0,$$

s mivel így

$$f = -T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T > 0,$$

ebből az következik, hogy

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T < 0$$

Az ideális gumi belső energiája független a hosszúságtól (a megnyúlás mértékétől).

Állandó hőmérsékleten történő megnyújtáskor az erő által végzett munka teljes egészében az entrópia csökkentésére fordítódik.

Az entrópia csökkenése (a rendezettség növekedése) az összegabalyodott háló kifeszülésével értelmezhető.

4. Feladat: $\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T < 0$ értéke?

Az Euler-féle láncszabály szerint: $\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l \left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S$.

Az I. főtétel szerint $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + f\mathrm{d}l$.

Ha $\mathrm{d}l = 0$, akkor $\mathrm{d}U = (T\mathrm{d}S)_l$.

Mivel $\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_l \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T \mathrm{d}l = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_l \mathrm{d}T = C_l \mathrm{d}T$,

így $(T\mathrm{d}S)_l = C_l \mathrm{d}T$, azaz $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l = \frac{C_l}{T} > 0$.

$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = -\frac{C_l}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S < 0$, mert adiabatikus nyújtáskor $\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S > 0$.

5. Feladat: Adiabatikus nyújtás

Becsüljük meg az ideális gumi "adiabatikus" nyújtásakor tapasztalt hőmérsékletváltozás mértékét!

Tételezzük fel, hogy az 1cm-es gumiszalag darabot (1 mm × 5 mm) 6 cm-re nyújtottuk meg 5 N állandó erő alkalmazásával. A gumi sűrűsége 0,97 g cm^{-3}, állandó térfogaton mért fajhője pedig 1,8 J K^{-1} g^{-1}.

Adiabatikus nyújtáskor $\mathrm{d}q = 0$, s így $\mathrm{d}U = \mathrm{d}w = f_{\mathrm{ext}}\mathrm{d}l$.

Mivel $\mathrm{d}U = C_l\mathrm{d}T \approx C_V\mathrm{d}T$, ezért $\Delta U = C_V\Delta T = f_{\mathrm{ext}}\Delta l$,

amiből az adódik, hogy

$$\boxed{\Delta T = \frac{f_{\mathrm{ext}}\Delta l}{C_V}}$$

5. Feladat: Folytatás

Becsüljük meg az ideális gumi "adiabatikus" nyújtásakor tapasztalható hőmérsékletváltozás mértékét!

$$V = 1\,\mathrm{cm} \times 0{,}1\,\mathrm{cm} \times 0{,}5\,\mathrm{cm} = 0{,}05\,\mathrm{cm}^3$$

$$m = \rho V = 0{,}97\,\mathrm{g\,cm^{-3}} \times 0{,}05\,\mathrm{cm}^3 = 0{,}0485\,\mathrm{g}$$

$$C = mC_V = 0{,}0485\,\mathrm{g} \times 1{,}8\,\mathrm{J\,K^{-1}g^{-1}} = 0{,}0873\,\mathrm{J\,K^{-1}}$$

$$\Delta T = \frac{f_{\mathrm{ext}}\Delta l}{C_V} = \frac{5\,\mathrm{N} \times 0{,}06\,\mathrm{m}}{0{,}0873\,\mathrm{J\,K^{-1}}} = 3{,}44\,\mathrm{K} \approx \underline{\underline{3{,}5\,^{\circ}\mathrm{C}}}$$

Az adiabatikus nyújtáskor (dS = 0) *a végzett munka a belső eneriga növelésére fordítódik: az összegabalyodott szálak hőmozgása gyorsabb lesz.*

A munkát az intermolekuláris erők ellenében végezzük - a másodlagos „kötések” felbomlanak, hő szabadul fel, s ez okozza a gumi felmelegedését az adiabatikus nyújtáskor.

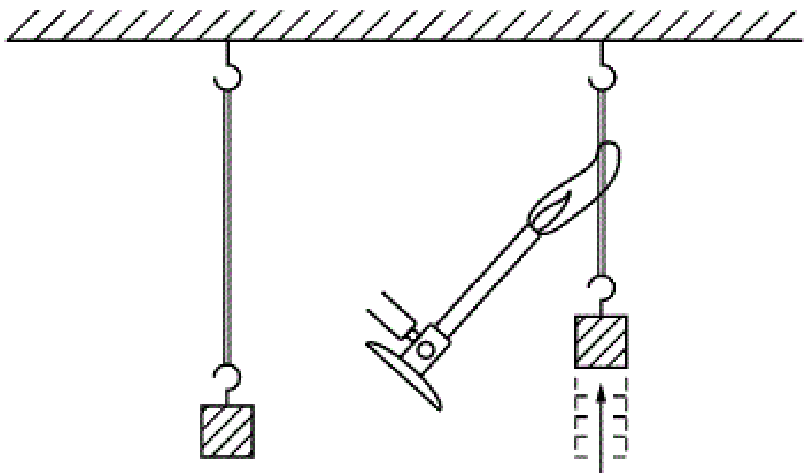
Ezzel ellentétes folyamatok játszódnak le az adiabatikus elernyedéskor (összehúzódáskor) – a gumiszalag lehűl, és belső energiája csökken.

2. Kísérlet

A gumiszalagra levezetett termodinamikai összefüggések alapján értelmezzük és magyarázzuk meg az alábbi kísérlet eredményét!

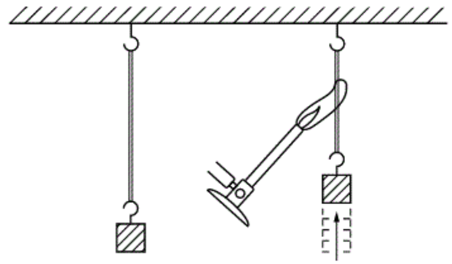
Függesszünk fel egy gumiszalag darabot! Rögzítsünk a végére annyi súlyt, hogy a gumiszalag kb. kétszeresére nyúljon meg! Várjunk kb. 2-3 percig. A nyugalmi hossz elérése után melegítsük a gumiszalagot!

Figyeljük meg, hogy merrefelé mozdul a súly!



Tapasztalat: $\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f < 0$

2. Kísérlet



Becsüljük meg a kísérletben tapasztalható rövidülés mértékét!

Kísérleti tapasztalat: $\left(\dfrac{\partial l}{\partial T}\right)_f < 0.$

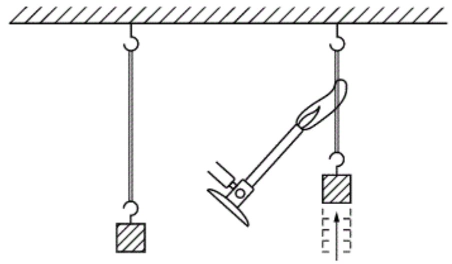
Az Euler-féle láncszabály szerint: $\left(\dfrac{\partial l}{\partial T}\right)_f = -\left(\dfrac{\partial l}{\partial f}\right)_T \left(\dfrac{\partial f}{\partial T}\right)_l.$

Mivel a Hooke-törvény szerint $\left(\dfrac{\partial f}{\partial l}\right)_T = k$

és a korábban levezetett Maxwell-összefüggés szerint $\left(\dfrac{\partial f}{\partial T}\right)_l = -\left(\dfrac{\partial S}{\partial l}\right)_T$

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f = \left(-\frac{1}{k}\right)\left\{-\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T\right\} = \frac{1}{k}\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T < 0, \text{ mert } \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T < 0.$$

2. Kísérlet



Becsüljük meg a kísérletben tapasztaltható rövidülés mértékét!

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f = \frac{1}{k}\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$$

Korábban levezettük, hogy $\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = -\frac{f}{T} = -\frac{k\left(l-l_0\right)}{T}$

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f = -\frac{\left(l-l_0\right)}{T}$$

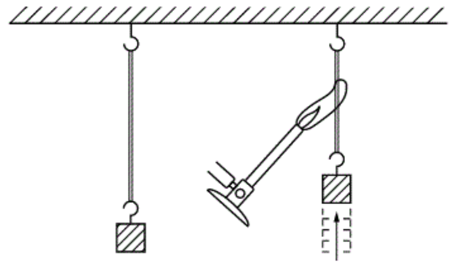
$$\int_{l_1}^{l_2} \frac{1}{\left(l-l_0\right)}\,\mathrm{d}l = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T}\,\mathrm{d}T$$

$$\ln\left(\frac{l_2-l_0}{l_1-l_0}\right) = -\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right)$$

$$\frac{l_2-l_0}{l_1-l_0} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\boxed{l_2 = l_0 + \frac{T_1}{T_2}\left(l_1-l_0\right)}$$

2. Kísérlet



Becsüljük meg a kísérletben tapasztalható rövidülés mértékét!

$$l_2 = l_0 + \frac{T_1}{T_2}\left(l_1 - l_0\right)$$

$l_0 = 15\,\mathrm{cm}$

$l_1 = 30\,\mathrm{cm}$ $\quad T_1 = 300\,\mathrm{K}$

$l_2 = ?$ $\quad T_2 = 325\,\mathrm{K}$ (kb. 50 °C)

$$l_2 = 15 + \frac{300}{325}\left(30 - 15\right) = 28{,}8\,\mathrm{cm}$$

$$\Delta l = l_2 - l_1 = 28{,}8 - 30 = \underline{\underline{-1{,}2\,\mathrm{cm}}}$$

6. Feladat: Igazoljuk, hogy $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_f > 0$!

Vezessük be a gumi "entalpiáját":

$J = U - fl.$

Mivel $\mathrm{d}J = \mathrm{d}U - f\mathrm{d}l - l\mathrm{d}f$ és $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + f\mathrm{d}l$,

így $\mathrm{d}J = T\mathrm{d}S + f\mathrm{d}l - f\mathrm{d}l - l\mathrm{d}f = T\mathrm{d}S - l\mathrm{d}f$.

Ha $\mathrm{d}f = 0$, akkor $\mathrm{d}J = \left(T\mathrm{d}S\right)_f$.

Mivel $\mathrm{d}J = \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_f \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial J}{\partial f}\right)_T \mathrm{d}f = C_f \mathrm{d}T$,

$\left(T\mathrm{d}S\right)_f = C_f \mathrm{d}T.$ $\Rightarrow$ $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_f = \frac{C_f}{T} > 0.$

7. Feladat: Fázisátmenet

Vezessük le a gumi Clapeyron- és Clausis–Clapeyron-egyenletét!

• Jól ismert, hogy nagyon nagy erő hatására – egy adott hosszúság elérésekor – a gumi "elasztikus" szerkezete kristályossá válik, s ekkor a gumi könnyen elszakad (törik).

• A szakítást előidéző erő, természetesen, függ a hőmérséklettől is.

• Az elasztikus (α) és kristályos (β) szerkezetek közötti átalakulás fázishátárát egy görbeszakasszal adhatjuk meg az f – T fázisdiagramban.

• Vezessük le a gumi "Clapeyron-egyenletét", amely megadja e szakasz meredekségét ($\mathrm{d}f/\mathrm{d}T$), majd pedig vezessük le a gumi elasztikus és kristályos szerkezete közötti fázisátmenetre érvényes "Clausius-Clapeyron-egyenletet"!

Tanács: A levezetést a K állapotfüggvényre kell alapozni, amely a G szabadentalpia gumira definiálható analógja.

7. Feladat: Folytatás

Vezessük le a gumi Clapeyron- és Clausis–Clapeyron-egyenletét!

Vezessük be a gumi "szabadentalpiáját":

$K = J - TS.$

Mivel $\mathrm{d}K = \mathrm{d}J - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$ és $\mathrm{d}J = T\mathrm{d}S - l\mathrm{d}f$,

így $\mathrm{d}K = T\mathrm{d}S - l\mathrm{d}f - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$,

azaz $dK = -l\mathrm{d}f - S\mathrm{d}T$.

Fázisegyensúlyban $\mathrm{d}K_\alpha = \mathrm{d}K_\beta$,

$-l_\alpha \mathrm{d}f - S_\alpha \mathrm{d}T = -l_\beta \mathrm{d}f - S_\beta \mathrm{d}T,$

$(S_\beta - S_\alpha)\mathrm{d}T = -(l_\beta - l_\alpha)\mathrm{d}f. \quad \Rightarrow \quad \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}T} = -\frac{S_\beta - S_\alpha}{l_\beta - l_\alpha}.$

7. Feladat: Folytatás II.

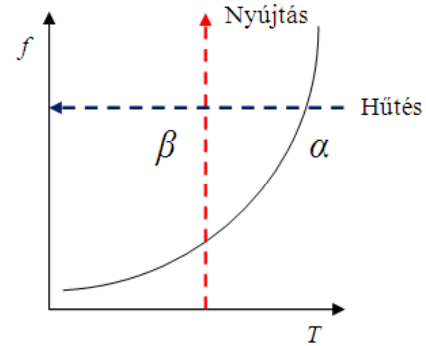
Vezessük le a gumi Clapeyron- és Clausis–Clapeyron-egyenletét!

Clapeyron-egyenlet:

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}T} = -\frac{S_\beta - S_\alpha}{l_\beta - l_\alpha} = -\frac{\Delta S_{\alpha\to\beta}}{\Delta l_{\alpha\to\beta}} > 0, \text{ mert } \begin{array}{l} \Delta S_{\alpha\to\beta} < 0 \\ \Delta l_{\alpha\to\beta} > 0 \end{array}.$$

Clausius – Clapeyron-egyenlet:

$$\Delta S_{\alpha\to\beta} = \frac{\Delta H_{\alpha\to\beta}}{T} < 0 \quad \text{és} \quad \Delta l_{\alpha\to\beta} \approx l_\beta > 0$$

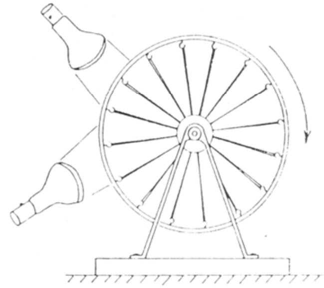


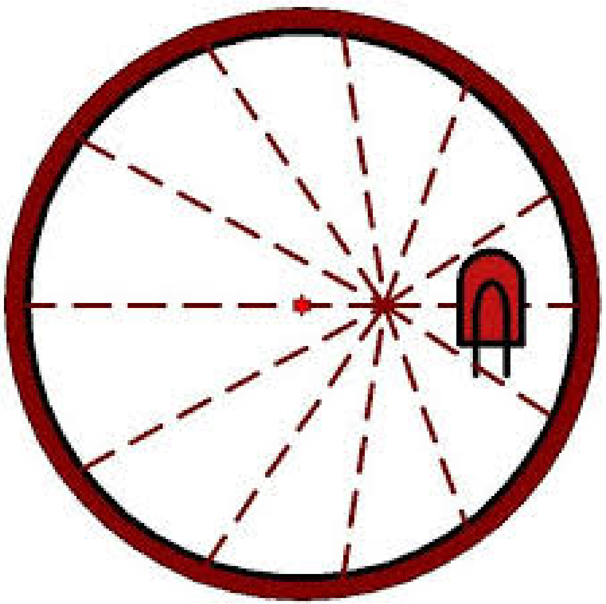
$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}T} = -\frac{\Delta H_{\alpha\to\beta}}{T l_\beta} > 0$$

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\ln T} = -\frac{\Delta H_{\alpha\to\beta}}{l_\beta} > 0$$

- Az átalakulási hő negatív, a folyamat exoterm.
- Hőelvonással is kristályos szerkezet alakulhat ki, a gumi eltörik.

Feynman-féle hőerőgép





http://www.youtube.com/watch?v=dBXL93984cQ&t=1m45s

Richard Feynman talks about Rubber Bands

Richard Phillips Feynman

Born May 11, 1918
Queens, New York

Died February 15, 1988
(aged 69)
Los Angeles, California

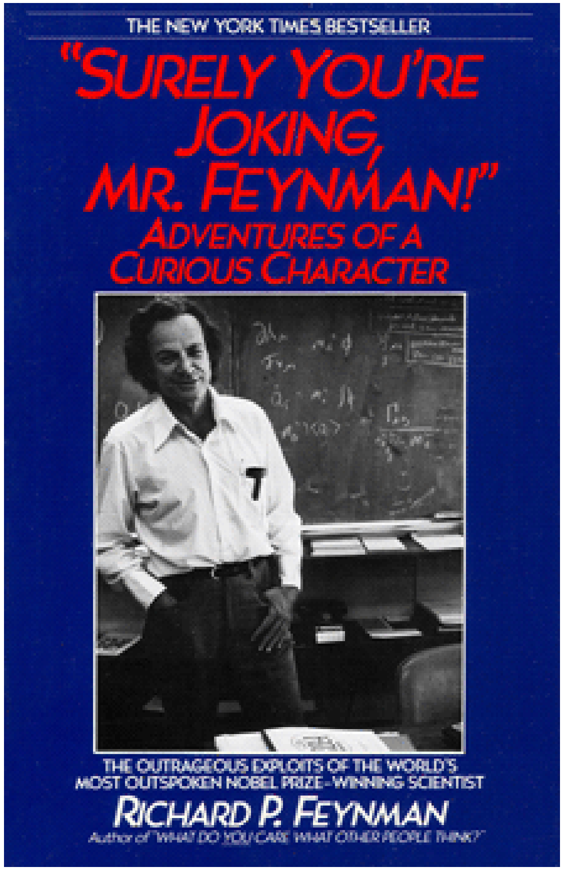
Nobel Prize in Physics (1965)

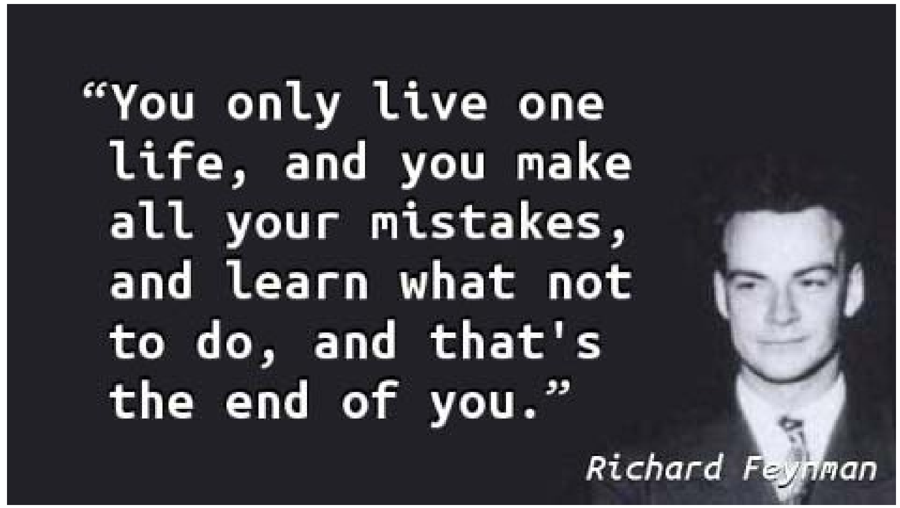
The Feynman Lectures on Physics (Caltech, 1961-64)

https://www.youtube.com/watch?v=baXv_5z7HVY

"The world is a dynamic mess of jiggling things, if you look at it right." ~ Richard Feynman

„Surely You're Joking, Mr. Feynman!"





The original 1939 *Keep Calm and Carry On* poster