



Varga Imre – Kardos Attila –
Juhász György – Mészáros Róbert

AZ EGYENSÚLYI TERMODINAMIKA ALAPJAI

TANÁR SZAKOS HALLGATÓKNAK
ÉS TANÁROKNAK

- 2022 -

Varga Imre - Kardos Attila - Juhász György - Mészáros Róbert

**AZ EGYENSÚLYI TERMODINAMIKA ALAPJAI
TANÁR SZAKOS HALLGATÓKNAK ÉS TANÁROKNAK**

SELYE JÁNOS EGYETEM
Tanárképző Kar



**Varga Imre - Kardos Attila - Juhász György -
Mészáros Róbert**

**AZ EGYENSÚLYI TERMODINAMIKA
ALAPJAI TANÁR SZAKOS
HALLGATÓKNAK ÉS TANÁROKNAK**

Egyetemi jegyzet

Komárom
2022

© Dr. habil. Varga Imre, PhD.
Selye János Egyetem

© Kardos Attila, PhD.
Selye János Egyetem

© Dr. habil. PaedDr. Juhász György, PhD.
Selye János Egyetem

© Prof. Mészáros Róbert, DSc.
Selye János Egyetem

Nyelvi lektor:
Dr. habil. PaedDr. Keserű József, PhD.

ISBN 978-80-8122-419-5

TARTALOM

Előszó	7
Úvod	8
Bevezetés: a termodinamika elhelyezése és tárgya	9
Kinetikus gázelmélet: a nyomás és hőmérséklet molekuláris értelmezése, halmazállapotok	13
Maxwell-Boltzmann eloszlás	20
Reális gázok	22
Kiegészítő tananyag: hőmérsékletskálák	28
A termodinamika alapfogalmai	31
Hogyan változtatható meg egy termodinamikai rendszer állapota?	36
Mechanikai munka	40
A hő és az entalpia	46
Kiegészítő tananyag: a munka és a hő ekvivalenciája	51
Feladatok I.	52
Spontán folyamatok	53
Az entrópia statisztikus definíciója	55
Az entrópia termodinamikai definíciója	59
Néhány irreverzibilis folyamat entrópiaváltozása	61
Gázok spontán kiterjedése	62
Spontán lehűlés	65
Egy rendszer entrópiaváltozásának meghatározása a rendszer melegítése során	67
Fázisátalakulások során bekövetkező entrópiaváltozás meghatározása	68
Hőerőgépek hatásfoka	69
Carnot-ciklus	72
A hőszivattyúk	74
Spontán folyamatok iránya nem izolált rendszerekben	76
A moláris szabadentalpia	80

Kiegészítő tananyag: hőerőgépek	81
Feladatok II.	83
Egykomponensű rendszerekben lejátszódó fázisátalakulások	85
A fázisok szabadentalpiájának hőmérséklet- és nyomásfüggése és ennek következményei a fázisegyensúlyokra	90
Fázisdiagram	95
A víz fázisdiagramja	99
A széndioxid fázisdiagramja	100
A fázishatárok leírása a fázisdiagramban	101
Gibbs-féle fázisszabály	104
Feladatok III.	106
Rövidítések és jelölések jegyzéke	107
Ábrajegyzék	108
Ajánlott irodalom	113

Előszó

Az egyensúlyi termodinamika alapjai tanár szakos hallgatóknak és tanároknak című egyetemi jegyzet kémia tanárok és a kémia tanári pályára készülő hallgatók számára készült. A mű a fizika és a kémia egy izgalmas határterületére, az egyensúlyi termodinamika világába kalauzolja az olvasót. Az egyensúlyi termodinamika mint tudományág elsődlegesen azt vizsgálja, hogy hogyan és miért alakulnak át a különböző energiatípusok egymásba. A fizika egyéb területeitől eltérően azonban a termodinamika egy általunk kiválasztott és vizsgált anyagi rendszer belső szerkezetében tárolt energia (az úgynevezett belső energia) leírásával és átalakításának lehetőségeivel foglalkozik elsődlegesen. A belső energia megváltozása történhet például hőleadás vagy hőfelvétel révén is, melyek a hőmérséklet komplex fogalmán és annak az anyagszerkezettel való kapcsolatán keresztül érthetőek meg. Számos más lehetőség is van azonban a belső energia megváltoztatására, mint például a rendszeren végzett mechanikai vagy elektromos munka, továbbá a kémiai reakciók lefolyásával elérhető energiaváltozások. Napjaink egyik legnagyobb kihívásai közé tartozik, hogy hogyan lehet egy bizonyos energiát olyan célra átalakítani megfelelő hatásfokkal, amire szükségünk van (például a napsugárzás elektromos energiává történő konverziója a napelemek felületén lejátszódó kémiai folyamatok révén). Az egyensúlyi termodinamika alapelvei egyértelműen meghatározzák, hogy a különböző kémiai átalakulások során mennyi energia szabadulhat fel, vagy hogy milyen mértékben játszódhat le egy kémiai reakció. A jegyzet a termodinamika főtételeit és a termodinamikai egyensúly alapelveit, valamint ezeknek a következményeit mutatja be tudománytörténeti és hétköznapi példákon keresztül egyaránt. Így lehetővé válik, hogy a tanárok ezen tudományág fejlődésének izgalmas mérföldköveivel párhuzamosan a termodinamika fenn tartható fejlődésben játszott megkerülhetetlen jelenkori szerepét is érzékeltessék.

Úvod

Skriptum *“Základy rovnovážnej termodynamiky pre učiteľov”* je určené pre učiteľov chémie a pre študentov učiteľstva chémie. Práca zavedie čitateľa do zaujímavej vednej hraničnej oblasti fyziky a chémie, do sveta rovnovážnej termodynamiky. Rovnovážna termodynamika ako vedná disciplína primárne skúma spôsoby a príčiny vzájomnej premeny rôznych druhov energií. Na rozdiel od iných oblastí fyziky sa však termodynamika zaoberá predovšetkým opisom a možnosťami premeny energie uloženej vo vnútornej štruktúre termodynamického systému (tzv. vnútorná energia). Zmena vnútornej energie systému prebieha jednak formou výmeny tepla s okolím, tento proces je možné vysvetliť prostredníctvom komplexného pojmu teploty a jej vzťahu k štruktúre materiálu. Existuje však mnoho ďalších možností na zmenu vnútornej energie systému, ako je napr. mechanická alebo elektrická práca vykonaná na systéme, alebo energetické zmeny sprevádzajúce chemické reakcie. Jednou z najväčších výziev súčasnosti je, ako premeniť energiu pre naše potreby s určitou účinnosťou, ktorú môžeme ďalej využiť (napr. premena slnečného žiarenia na elektrickú energiu prostredníctvom chemických procesov na solárnych paneloch). Princípy rovnovážnej termodynamiky jasne určujú, aké množstvo energie sa môže uvoľniť alebo pohltiť počas rôznych chemických reakcií, alebo v akom rozsahu prebiehajú dané chemické reakcie. Skriptum na jednoduchých príkladoch zo života a na príkladoch reflektujúcich historicko-vedné aspekty vývoja vednej oblasti prezentuje základné termodynamické zákony a základné princípy rovnovážnej termodynamiky. Týmto spôsobom budú môcť učelia, ale aj študenti učiteľstva chémie paralelne vnímať nevyhnutnosť termodynamiky v trvalo udržateľnom rozvoji súčasnosti so zaujímavými míľnikmi vo vývoji tejto vednej disciplíny.

Bevezetés: a termodinamika elhelyezése és tárgya

Az emberiség története szorosan kapcsolódott a különböző történelmi korokban felhasznált és előállított anyagokhoz. Évezredek, évszázadokon át tartó korszakokra hivatkozunk annak alapján, hogy milyen anyagok felhasználása volt a meghatározó. Így beszélünk olyan nagy történelmi korszakokról, mint a kőkorszak vagy a bronzkor, de az elmúlt évtizedek fejlődésére visszatekintve is azt láthatjuk, hogy az anyag szerkezetének és viselkedésének egyre mélyebb megértése és ennek alkalmazása az emberek tömegei által elérhető termékek előállítására gyökeresen alakította át az életünket. Talán elég a mikroelektronikai eszközök kialakulására és az ezen eszközök által előidézett változásokra gondolnunk, vagy az orvostudomány és biológia területén bekövetkezett fejlődést megemlítenünk. Ugyanakkor azt is látnunk kell, hogy ezen változások mögött nemcsak az anyag egyre jobb megismerése és precízebb manipulációja áll, hanem az anyagok átalakításában, a gépjeink működtetésében kulcsszerepet játszó energia megértése, az előállítására, tárolására és felhasználására rendelkezésre álló módszerek fejlődése és hatékonyságának javulása.

A különböző energiaformák felhasználása, munkává alakításának problémája az ipari forradalom kezdetén került a tudományos gondolkodás előterébe és vezetett a fizika egy önálló területének, a termodinamikának a kialakulásához. A termodinamika célja annak megértése, hogy a bennünket körülvevő világban található különböző energiatípusok hogyan és miért alakulnak át egymásba, illetve hogy hogyan lehet egy bizonyos formában elérhető energiát (pl. kémiai energia) olyan célra használni, amire szükségünk van (pl. elektromos vagy mozgási energiává alakítani), és ezáltal autómotorokat, repülőgép-hajtóműveket, erőműveket, űrhajókat, hűtő-fűtő rendszereket működtetni.

A termodinamika természetesen támaszkodik a fizika egyéb területeire, például a mechanikára és az elektrosztatikára. Felhasználja az erő és az ebből származtatott mechanikai munka fogalmát. Szintén

épít az energia fogalmára és különböző típusaira, mint például a testek mozgásából adódó kinetikus energiára, illetve az anyagok között fellépő különböző kölcsönhatásokból (pl. gravitációs, elektromos és mágneses kölcsönhatások) származó potenciális energiatípusokra. Ugyanakkor a termodinamika nem a makroszkopikus testek mozgásával és kölcsönhatásaival foglalkozik, hanem az anyag belső szerkezetében tárolt energia leírásával és átalakításának lehetőségeire, elvi kereteire koncentrál. A termodinamika szóban a „*termo*” tag a hő fogalmához kapcsolódik, mivel egy vizsgált test energiája hő felvétele és leadása révén is változhat. Annak megértése, hogy mit is jelent a hő fogalma, mit értünk egy test hőmérsékletén, hogyan kapcsolódnak ezek a fogalmak az anyag molekuláris szerkezetéhez, sok és kiterjedt kutatást igényelt a területtel foglalkozó kutatóktól.

Az anyag belső szerkezetében tárolt energia felszabadítására alkalmas módszerek közé tartozik a kémiai reakciók lejátszódása. Gyakran a kémiai folyamat (pl. égés során) felszabaduló energia hőenergiává (pontosabban fogalmazva az anyag belső energiájává) alakul és ezt igyekszünk tovább alakítani hasznos munkává. Máskor a kémiai energiát közvetlenül elektromos energiává alakítjuk, és ezzel működtetjük az elektromos berendezéseinket. Akármelyik utat is próbáljuk követni, a kémia (az anyagok átalakítása) és fizika (az energiaátalakítás elvei) szorosan kapcsolódnak egymáshoz. Sőt, a fizika (a termodinamika) alapelvei még azt is meghatározzák, hogy különböző kémiai átalakulások során mennyi energia szabadulhat fel, vagy hogy milyen mértékben játszódhat le egy kémiai reakció.

Az anyagi rendszerek termodinamikai leírásának meghatározó pillére a termodinamikai egyensúly fogalma. Az egyensúlyi termodinamika filozófiája, hogy a termodinamikai rendszerek (anyagi testek) a környezetük által biztosított kísérleti körülményektől függő egyensúlyi állapotba kerülnek spontán folyamatok révén, rövidebb (percek, másodpercek) vagy hosszabb (napok, évek) idő alatt. Ebben az állapotban a mérhető és érzékelhető makroszkopikus tulajdonságokban (például a hőmérséklet, nyomás stb.) már nincs időbeli változás. Mikroszkopikus szinten ez azt jelenti, hogy ezek a tulajdonságok egy jól definiált időátlaggal rendelkeznek, amit az anyagi rendszert felépítő atomok/molekulák helyének, sebesség-

gének és kölcsönhatásának időbeli változása határoz meg. Ezek alapján adódik a kérdés, hogy meg lehet-e határozni egy rendszer tulajdonságait, ha meghatározzuk a rendszert felépítő részecskék pillanatnyi helyét és sebességét, majd a molekulák kölcsönhatásainak ismeretében elemezzük a rendszer időbeli viselkedését és kölcsönhatását a környezetével. Így meghatározhatnánk a rendszer tulajdonságait és a belső szerkezetében tárolt energiáját (belső energia) az idő függvényében. Könnyen belátható azonban, hogy a makroszkopikus anyagban jelenlévő rendkívül nagyszámú részecske esetén ez gyakorlatilag kivitelezhetetlen. Ez persze nem jelenti azt, hogy teljesen fel kellene adnunk azt a célunkat, hogy az anyag belső szerkezetének és a részecskék kölcsönhatásainak ismeretében leírjuk a tulajdonságait, a bennük lejátszódó folyamatokat. Az ilyen vizsgálatok során azonban nem az egyedi molekulák sorsát követjük nyomon, hanem statisztikai módszereket használunk az anyagot alkotó részecskék átlagos jellemzőinek meghatározására és ezek alapján a rendszer makroszkopikus jellemzőinek a leírására. Ennek a módszernek az alkalmazása azonban gyakran nagyon sok feltevést és egyszerűsítést követel, másrészt nagyon munka- és időigényes. Ezért ezt a megközelítést csak speciális, egyszerűbb rendszerek leírására használjuk, vagy olyan esetekben, ahol elengedhetetlen a rendszer viselkedésének molekuláris szintű megértése.

A molekuláris kölcsönhatások statisztikus tárgyalásán alapuló statisztikus termodinamika alternatívája az ún. fenomenologikus egyensúlyi termodinamika. A fenomenologikus termodinamika a vizsgált rendszerek makroszkopikus tulajdonságaira alapozza az anyagi rendszerek állapotának leírását és ezeken keresztül definiálja a termodinamikai egyensúly fogalmát. Ezért ezeket a fizikai tulajdonságokat általában állapothatározóknak hívjuk. Az állapothatározók között vannak olyanok, melyek arányosak a rendszer méretével (extenzív állapotjelzők, pl. a rendszer térfogata és belső energiája) és vannak olyanok, melyek termodinamikai egyensúlyban a helytől független, konstans értéket vesznek fel (intenzív állapotjelzők, pl. a hőmérséklet és a nyomás). A hőmérséklet és a nyomás kitüntetett szereppel bírnak az egyensúlyi termodinamikában, mivel könnyű kísérletileg kézben tartani őket. A fenomenologikus termodinamika axiomatikus rendszer. Ez azt jelenti, hogy néhány

általános tapasztalati törvényre, az axiómákra alapozva építjük fel a fenomenologikus termodinamika rendszerét. A fenomenologikus termodinamika axiómáit történeti okokból főtételeknek hívjuk és olyan alapvető tapasztalatokat fogalmaznak meg, mint például az energiamegmaradás törvénye.

A termodinamika szóösszetétel második tagja a „*dinamika*”, amely elvileg időbeli változásokra és azok fontosságára utal. Ez azért lehet meglepő, mert mint említettük, az egyensúlyi termodinamika a makroszkopikus szempontból folyamatmentes egyensúlyi állapotokat írja le. Ugyanakkor a termodinamika második főtétele kapcsán látni fogjuk, hogy ez a diszciplína képes megjósolni, hogy milyen makroszkopikus folyamatok mehetnek végbe spontán módon, amikor a vizsgált rendszer egyik egyensúlyi állapotból egy másik egyensúlyi állapotba kerül. A kémiai reakciók, a diffúzió, a hőáramlás, a nagy gyakorlati jelentőséggel bíró fázisátalakulások (fagyás, forrás), vagy az elegyedés és oldódás folyamatai is egy-egy utat kínálnak a rendszer számára, hogy eljusson az egyensúlyba. Ezen folyamatok tényleges időbeli lejátszódását nem vizsgálja a termodinamika, viszont az eredményükként létrejövő egyensúlyi állapotokat igen.

A következő fejezetben először az ideális gázok tulajdonságaival foglalkozunk, majd a kinetikus gázelmélet segítségével megnézzük, hogy hogyan jósolhatók meg ezen rendszerek makroszkopikus tulajdonságai az anyag mikroszkopikus jellemzői alapján. A későbbi fejezetekben a fenomenologikus termodinamika alapelveit tárgyaljuk és használjuk gyakoribb egyszerű jelenségek leírására. A jegyzetnek nem célja, hogy részletesen bemutassa a termodinamika módszereit és használatát. Erre a célra számos kiváló szakkönyv áll rendelkezésre. Célunk a termodinamika alapelveinek szemléltetése hétköznapi példákon keresztül, oly módon, hogy ezzel segítsük a jövődő tanárok munkáját, bemutassuk a terület és a hétköznapi élet szoros kapcsolatát.

Kinetikus gázelmélet: a nyomás és hőmérséklet molekuláris értelmezése, halmazállapotok

A nyomás fizikai háttere akkor került igazán az érdeklődés középpontjába, amikor egy német kutató, Otto von Guericke megépítette az első vákuumpumpát 1650-ben. Később, 1654-ben bemutatta híres kísérletét, amelyben két üreges félgömböt illesztett egymáshoz, majd kiszivattyúzta közülük a levegőt (úgy, hogy egyik félgömbhöz egy cső és szelep révén csatlakoztatta a vákuumszivattyút). Ezáltal vákuumot hozott létre a két félgömbből kialakított gömb belsejében. Az így létrejövő gömb két ellentétes oldalára 8-8 lovat kötött, majd a lovakkal megpróbálta a két félgömböt elszakítani egymástól. Azonban azt tapasztalta, hogy a 16 ló sem volt képes a két félgömböt széthúzni. Az egyik közkeletű félreértés, amelyet Guericke kísérlete segített tisztázni, hogy nem a vákuum rendelkezik „erővel”, hanem a vákuum és a külső levegő közötti jelentős nyomáskülönbség felel a két félgömböt egyben tartó erőért. Ez arra utalt, hogy a levegőben az anyag olyan formában van jelen mikroszinten, ami egy erőt képes kifejteni a levegőt határoló testek, edények falára.

Részben a Guericke által kifejlesztett vákuumpumpa működésének a megértése révén fejlesztette ki Robert Boyle a levegő nyomásának mérésére alkalmas berendezéseit. Kísérletei során egy egyik végén zárt, J-alakú cső segítségével vizsgálta, hogy a csőbe öntött higany mennyiségének függvényében hogyan változott az összenyomott levegő térfogata (V). Mivel az általa alkalmazott kísérleti elrendezésben a gáz nyomását (p) a csőbe öntött higany mennyisége határozta meg, megállapította, hogy a nyomás és térfogat között fordított arányosság áll fenn szobahőmérsékleten ($p \cdot V = \text{állandó}$). Ez arra utalt, hogy a levegőben lévő anyag kisebb térfogatra kényszerítve nagyobb erőt fejt ki az edény falára. Ezeket a megfigyeléseket, illetve a nyomás mikroszkopikus jelentését sikerült értelmezni a gázok kinetikus elméletével.

A gázok viselkedését vizsgálta Gay-Lussac is, aki a hőmérséklet hatását vizsgálta gázok tulajdonságaira. Állandó mennyiségű gáz (N)

és állandó nyomás (p) esetén a gáz térfogatát egyenesen arányosnak találta a gáz hőmérsékletével. Szintén megállapította, hogy állandó gázmennyiség (N) és térfogat (V) esetén, a gáz nyomása (p) arányos a hőmérséklettel. Ezekben a kísérletekben a felhasznált gázok a vizsgált nyomás- és hőmérséklet-tartományokban gyakorlatilag ideális gázként viselkedtek. Részben a kapott összefüggések alapján kirajzolódott az ideális gáztörvény:

$$pV=Nk_B T \quad \text{illetve} \quad pV=nRT. \quad (1.1.)$$

ahol k_B a Boltzmann-állandó, N pedig a gáz által tartalmazott részecskék darabszáma, illetve R az egyetemes gázállandó, n pedig a gáz által tartalmazott anyag mennyisége mólokban mérve.

A következőkben röviden áttekintjük a kinetikus gázelmélet alapjait és legfontosabb eredményeit. Gondolatmentünk során egy olyan V térfogatú tartályba zárt és T hőmérsékletű gázt vizsgálunk, amiről feltételezzük, hogy ideális gázként viselkedik, azaz:

- Az adott V térfogatban (ami legyen egy L hosszúságú kocka – lásd 1. ábra) lévő gáz N darab, m tömegű pontszerű atomból/molekulából áll, melyek teljes térfogata elhanyagolható V -hez képest, azaz a részecskék pontszerűek.
- Ezek a pontszerű részecskék egymástól függetlenül mozognak.
- A részecskék között az ütközésükön kívül más kölcsönhatás nem lép fel.
- Az ütközések elasztikusak (rugalmasak), vagyis a részecskék kinetikus energiájának az összege azonos az ütközés előtt és után.

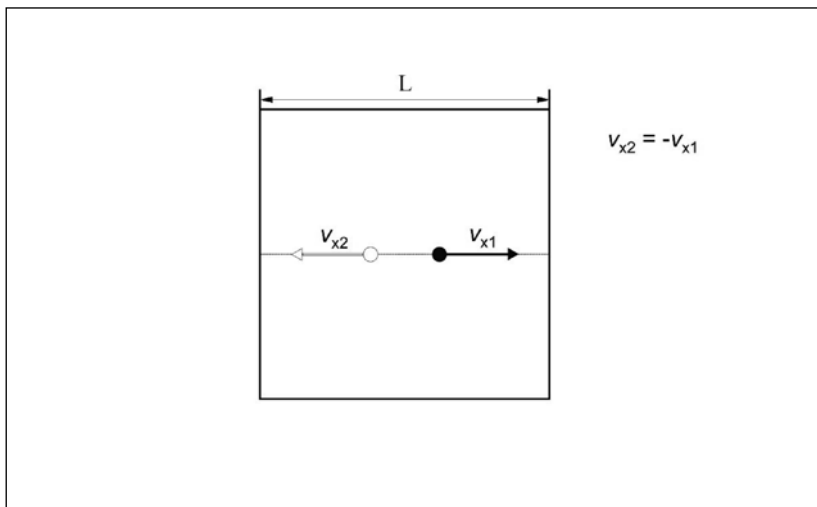
A kinetikus gázelmélet alapfeltevése, hogy a gáz által az edény falára kifejtett nyomás abból származik, hogy a részecskék az edény falának ütköznek, arról visszapattannak és ezáltal erőt fejtenek ki rá (F). Figyelembe véve, hogy modellünkben a gázt egy L élhosszúságú kockába zártuk, az edény egy falának felülete L^2 , így a falra kifejtett nyomás (p):

$$p = \frac{F}{A} = \frac{F}{L^2}. \quad (1.2.)$$

Tehát a kérdés, amit szeretnénk megválaszolni, úgy szól, hogy a gázmolekulák mekkora erőt tudnak kifejteni az edény falára, miközben visszapattannak róla. Mechanikai tanulmányainkból tudjuk, hogy egy testre ható erőt a test impulzus (lendület) változásának (ΔP) és az impulzusváltozás bekövetkezési idejének (Δt) a hányadosaként tudjuk megadni:

$$F = \frac{\Delta P}{\Delta t} . \quad (1.3.)$$

Mivel Newton III. törvénye (az erő-ellenerő törvénye) alapján a falra a részecske ugyanakkora, csak ellentétes irányú erővel hat, mint amekkora erővel a fal hat a részecskére, a részecskére ható erő meghatározásával meghatározhatjuk a falra ható erő nagyságát is. Ehhez mindenekelőtt meg kell határoznunk a falról visszapattanó részecske impulzusváltozását. Egyelőre az egyszerűség kedvéért tegyük fel, hogy a részecske a falra merőlegesen (az x koordinátatengellyel párhuzamosan) halad és pattan vissza (a sebessége x -irányú, lásd 1. ábra).



1. ábra A falra ható gáznyomás kiszámítása, amennyiben feltesszük, hogy a teljes nyomóerő a részecskéktől származik. Az ábrán jelölt részecske Δt idő alatt $2L$ utat tesz meg. A részecske sebességét v_{x1} és v_{x2} jelöli, amelyekre igaz, hogy $v_{x2} = -v_{x1}$, ugyanis $2L$ út megtétele során a részecske kétszer ütközik a falba, amely során az x -irányú impulzusa ellenkező irányúvá változik.

Figyelembe véve, hogy a részecskék az edény falával is rugalmasan ütköznek, a részecske sebességének nagysága azonos lesz az ütközés előtt és után (v_x), csupán a részecske sebességének iránya változik meg az ütközés következtében. Mivel a részecske impulzusa a részecske tömegének és sebességének a szorzata ($P=mv$), ezért a falnak ütközés előtt a részecske impulzusa $P_1=mv_x$, míg az ütközés után $P_2=-mv_x$. Következésképpen a részecske impulzusváltozásának a nagysága $\Delta P=2mv_x$, ahol v_x az x -irányú v_x sebességvektor nagyságát (abszolút értékét) jelöli.

Annak érdekében, hogy meghatározzuk az ütközés során fellépő erő nagyságát, az ütközés karakterisztikus idejére is kell egy becslést tennünk. Becsüljük meg ezt az időtartamot az ütközések gyakoriságából. Vegyük észre, hogy a részecske az edény két fala között v_x sebességgel halad mindkét irányban, így adott falon két ütközés között a $2L$ út megtételéhez szükséges idő telik el, ami $\Delta t=2L/v_x$ alakban adható meg. Mindezek alapján már felírhatjuk az x -irányban v_x sebességgel mozgó, m tömegű részecskének a falról történő visszapattanása során fellépő erőnek a nagyságát:

$$F = \left(\frac{\Delta P}{\Delta t} \right)_{\Delta t \rightarrow 0} \approx \frac{\Delta P}{\Delta t} = 2mv_x \frac{v_x}{2L} = \frac{mv_x^2}{L}. \quad (1.4.)$$

Az edény azonban összesen N darab részecskét tartalmaz, amelyek mindegyike ütközik az edény falával, így erőt fejt ki rá. Ezért az edény falára kifejtett teljes erő az egyes részecskék által kifejtett erőknek az összege:

$$F = F_1 + F_2 + \dots + F_N = \frac{m}{L} (v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2). \quad (1.5.)$$

Mivel az egy részecskére jutó átlagos erő:

$$\frac{F}{N} = \frac{m}{L} \frac{(v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2)}{N} = \frac{m}{L} \langle v_x^2 \rangle. \quad (1.6.)$$

Ahol $\langle v_x^2 \rangle$ a részecskék átlagos x -irányú sebességnégyzete a gázban. Ezek alapján a falra ható erő:

$$F = N \frac{m}{L} \langle v_x^2 \rangle. \quad (1.7.)$$

Végül az erő ismeretében felírhatjuk a falra ható nyomást is:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{F}{L^2} = N \frac{m}{L^3} \langle v_x^2 \rangle. \quad (1.8.)$$

Mivel L a tartályként használt kocka élhossza, L^3 a tartály térfogatát (V) adja. Ezek alapján az egyenlet átrendezésével a következő összefüggést kapjuk:

$$pV = Nm \langle v_x^2 \rangle. \quad (1.9.)$$

Ugyanakkor a valóságban a gáZRészecskék nem az x -tengellyel párhuzamosan mozognak a gázban, hanem véletlenszerű mozgást végeznek. Ez azt jelenti, hogy a részecskék sebességvektorának (v) a komponensei (v_x, v_y, v_z) függetlenek egymástól. Ezért a gázatomok átlagsebesség-négyzetének a meghatározása során a sebességkomponensek négyzetének átlagai egymástól függetlenül számolhatók, vagyis:

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle. \quad (1.10.)$$

Mivel egy gázban nincs kitüntetett irány, a három irányban a sebességkomponensek négyzeteinek átlagai megegyeznek egymással:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{\langle v^2 \rangle}{3}, \quad (1.11.)$$

következésképpen:

$$pV = Nm \frac{\langle v^2 \rangle}{3}. \quad (1.12.)$$

A tartályban lévő gáZRészecskék a mozgásuk következtében kinetikus energiával rendelkeznek. A részecskék átlagos kinetikus energiáját az alábbi formában adhatjuk meg:

$$\langle E_{kin} \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle. \quad (1.13.)$$

Ezt felhasználva a gáz nyomására az alábbi igen szemléletes eredményt kapjuk:

$$p = \frac{Nm}{3V} \langle v^2 \rangle = \frac{2N}{3V} \langle E_{kin} \rangle. \quad (1.14.)$$

Ezek szerint adott mennyiségű gáz makroszkopikusan mérhető nyomása a tapasztalatoknak megfelelően fordítottan arányos a gáz által kitöltött térfogattal és egyenesen arányos a gázcsepscék átlagos kinetikus energiájával. Következésképpen adott térfogatú ideális gáznak annál nagyobb az edény falára kifejtett nyomása, minél nagyobb átlagos sebességgel mozognak a gázban található atomok/molekulák.

Ha összevetjük az ideális gázok állapotegyenletét ($pV=k_BNT$) a kinetikus gázelméletből kapott kifejezéssel megállapíthatjuk, hogy:

$$pV = k_BNT = \frac{2N}{3} \langle E_{kin} \rangle. \quad (1.15.)$$

Így a termodinamikai hőmérsékletre az alábbi kifejezést kapjuk:

$$T = \frac{2\langle E_{kin} \rangle}{3k_B}. \quad (1.16.)$$

Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy a termodinamikai hőmérséklet a gázatomok átlagos kinetikus energiájával arányos. A fenti összefüggés azt is megmutatja, hogy amikor a gázatomok kinetikus energiája eltűnik, vagyis a részecskék mozgása megszűnik, akkor elérjük a termodinamikai hőmérsékletszála nulla pontját ($T=0$ K), ahogy Lord Kelvin ezt megsejtette (ld. hőmérsékletszála). Ugyanakkor meg kell jegyeznünk, hogy kvantummechanikai okokból az anyagnak még $T=0$ K hőmérsékleten is lehet úgynevezett zérusponthoz tartó energiája, ennek tárgyalása azonban meghaladja ennek az összefoglalónak a kereteit.

A fenti kifejezés átrendezésével megkapjuk, hogy adott hőmérsékleten mekkora átlagos kinetikus energiával rendelkeznek a gázban hőmozgást végző részecskék:

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (1.17.)$$

Mivel egy ideális gázban a részecskék az ütközéseken kívül nem hatnak kölcsön egymással, egy N db részecskét tartalmazó, p nyomású

és V térfogatú gáz belső energiáját (U_{tot}) is meghatározhatjuk eredményeink alapján. Ehhez csupán összegeznünk kell a gázt alkotó részecskék kinetikus energiáit:

$$U_{tot} = N\langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}pV. \quad (1.18.)$$

A kinetikus gázelmélet jelentőségét az adja, hogy rávilágít a termodinamikában a két, talán legfontosabb állapothatározó a nyomás és a hőmérséklet mikroszkopikus (molekuláris szintű) jelentésére. Eszerint a tökéletes gázokban található részecskék átlagos kinetikus energiájával arányos mind a nyomás, mind a termodinamikai hőmérséklet. A hőmérséklet mérésével azt teszteljük, hogy milyen gyorsan mozognak az anyag atomjai vagy molekulái, függetlenül annak halmazállapotától.

Maxwell-Boltzmann eloszlás

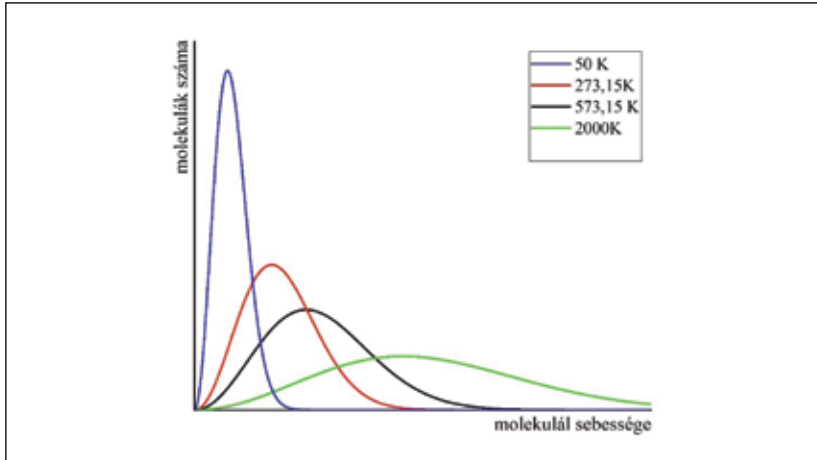
Bár az eddigi eredményeink megadják, hogy adott hőmérsékleten mekkora átlagos kinetikus energiával rendelkeznek egy gázban a részecskék, fontos annak hangsúlyozása, hogy ez egy átlagmennyiség, vagyis az egyes részecskék ettől az átlagenergiától jelentősen eltérő energiával is rendelkezhetnek. Ezért felvetődik a kérdés, hogy adott hőmérsékleten mekkora annak a valószínűsége, hogy egy részecske egy adott nagyságú kinetikus energiával rendelkezzen. Bár ennek a problémának a részletes tárgyalása meghaladja jegyzetünk kereteit, a kérdésre adott válasz ismerete fontos, hiszen ennek alapján dönthető el például, hogy adott hőmérsékleten a részecskék mekkora hányada rendelkezik elegendően nagy energiával egy adott energiaigényű folyamat lejátszódásához. A részecskék sebességeloszlását az ún. Maxwell-Boltzmann eloszlás írja le, amit az összefüggést meghatározó kutatókról neveztek el:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}. \quad (2.1.)$$

Ennek az eloszlásfüggvénynek a helyességét kísérletileg is igazolták. Az eloszlásból viszonylag egyszerűen meghatározható a gáz részecskéinek átlagos sebessége is, amire a következő kifejezés adódik:

$$\bar{v} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2}. \quad (2.2.)$$

(Vegyük észre, hogy ez nagyon jól egyezik a kinetikus gázelmélet alapján az átlagsebességre kapott kifejezéssel: $(3k_B T/m)^{1/2}$). Az összefüggés alapján azt is megállapíthatjuk, hogy minél magasabb a hőmérséklet és minél kisebb a gázcsepp tömege, annál nagyobb sebességgel fognak a gáz részecskéi mozogni. Továbbá, ahogy az a 2. ábrán is látszik, az eloszlás egyre szélesedik a hőmérséklet emelkedésével, vagyis az átlagsebességtől egyre jobban eltérő sebességeket vehetnek fel a gáz részecskéi nem elhanyagolható valószínűséggel.



2. ábra A molekulák sebességének Maxwell-féle eloszlását bemutató ábra.

Az ábrán megfigyelhető, hogy a hőmérséklet növekedésével a függvények maximuma magasabb sebességek felé tolódik el, illetve hogy ezzel együtt az eloszlás szélessége is egyre növekszik.

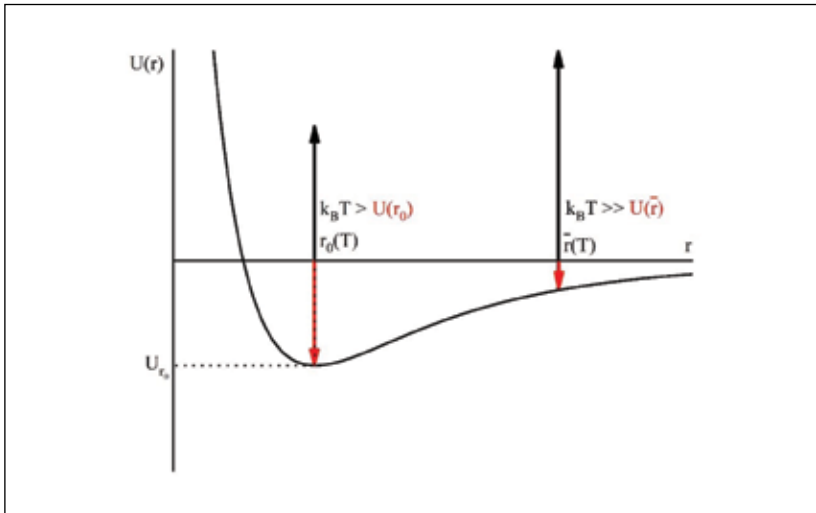
Reális gázok

Eddigi gondolatmenetünk során feltételeztük, hogy a vizsgált gáz ideális gázként viselkedik. Így aztán adódik a kérdés, hogy meddig tekinthető egy gáz ideális gáznak és mi történik, ha egy gáz már nem viselkedik ideálisan. Amint azt láttuk, a hőmérséklet csökkentésével a gáz részecskéinek csökken az átlagos kinetikus energiája. A nyomás növelésével (a gáz térfogatának csökkenésével) a gázrészecskék átlagos távolsága lesz egyre kisebb, így egyre erősebbek lesznek a részecskék között fellépő kölcsönhatások. Ezért nagyobb hőmérsékleteken és nyomásokon már nem lesznek elhanyagolhatók a részecskék közötti kölcsönhatások a részecskék kinetikus energiájához képest. Ilyenkor reális gázokról beszélünk. A reális gázok belső energiája nemcsak a pontszerűnek tekintett részecskék kinetikus energiáinak az összegét tartalmazza, hanem a gáz részecskék közötti kölcsönhatások energiáinak összegét is magában foglalja. A gáz részecskék között fellépő kölcsönhatások természetesen a gáz által kifejtett nyomás nagyságát is befolyásolják.

A semleges molekulák/atomok közötti kölcsönhatás a Lennard-Jones párkölcsönhatási potenciál segítségével írható le a két részecske távolságának függvényében (lásd 3. ábra). Amint az ábra is szemlélteti, elegendően nagy átlagos részecsketávolságnál az intermolekuláris kölcsönhatások elhanyagolhatók az átlagos kinetikus energiához képest. Ilyenkor a gáz az ideális gáztörvénynek megfelelően viselkedik (állandó N és T mellett $p \sim 1/V$). Kisebb (néhány molekula átmérőnyi) átlagos részecsketávolság esetén azonban már a részecskék közötti vonzóerők nem lesznek elhanyagolhatóak a kinetikus energia mellett. Ezért közepes nyomásokon az ideális gázéhoz képest kisebb nyomást fejtenek ki a reális gázok (adott V , N és T esetén). Ezt úgy is megfogalmazhatjuk, hogy közepes nyomásokon a reális gázok könnyebben összenyomhatók, mint az ideális gázok, a részecskék között fellépő vonzó kölcsönhatás miatt. Ezt legkönnyebben az úgynevezett Z kompresszibilitási tényező segítségével demonstrálhatjuk:

$$Z = \frac{pV}{k_B N T} = \frac{pV}{nRT} . \quad (3.1.)$$

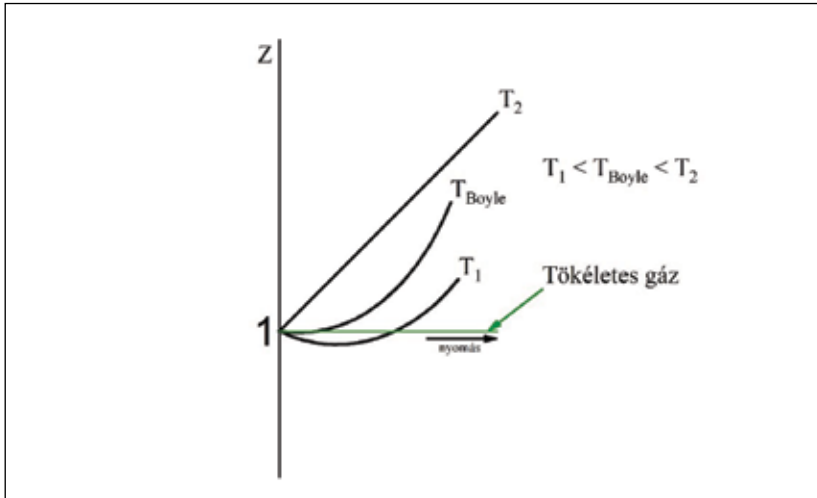
Ha az edény falára a gáz által kifejtett nyomás alacsonyabb, mint egy ideális gáz esetén, akkor a kompresszibilitási tényező kisebb lesz egynél ($Z < 1$), hiszen a gázcseppkének átlagos kinetikus energiája által meghatározott nevező (a hőmérséklet) független a részecskék között fellépő vonzó kölcsönhatások nagyságától. Ezért, ha egy ideálisan viselkedő gáz ($Z = 1$) nyomását növelni kezdjük, akkor egy idő után a kompresszibilitási tényező csökkenését fogjuk tapasztalni, ahogy elérjük a reálisgáz-tartományt (lásd 4. és 5. ábra).



3. ábra Részecskék közötti kölcsönhatási potenciál szemléltetése a Lennard-Jones párkölcsönhatási potenciál segítségével. Az ábrán két részecske között ébredő kölcsönhatási potenciál van ábrázolva a két részecske távolságának a függvényében. A függvény a végtelenben nulla értékhez tart. $U(r_0)$ jelöli a görbe mélységét, amelyet gyakran neveznek diszperziós energiának is ($U(r_0)$), minél mélyebb ez a gödör, annál erősebb a két részecske között ébredő kölcsönhatás. Az $U(r_0)$ -hoz tartozó távolságot $r_0(T)$ -vel jelöltük. Az ábrán látható, hogy az adott hőmérsékleten jellemző hőmozgás energiájához ($k_B T$) viszonyítva az átlagos részecske-részecske távolsághoz ($\bar{r}(T)$) tartozó $U(r)$ kölcsönhatási potenciál elhanyagolható, tehát a gáz ideálisan viselkedik.

Ha azonban a nyomást tovább növeljük, így tovább csökkentjük a részecskék átlagos távolságát, akkor a kompresszibilitási tényező növekedését fogjuk tapasztalni. Ennek oka, hogy a gázok részecskéi saját térfogattal rendelkeznek. Így ha az összenyomás következtében a részecskék átlagos távolsága a részecskék méretével

összemérhetővé válik, akkor egy nagyon erős taszítás lép fel a részecskék között, ami a részecskék egymásba hatolását akadályozza. (Ennek kvantummechanikai okai vannak, hiszen a Pauli-elv kizárja, hogy egy adott helyen két azonos állapotú elektron legyen.) Extrém nagy nyomásoknál már egyértelműen ez a hatás érvényesül. Ilyen esetekben a gázok sokkal kevésbé lesznek összenyomhatók, mint az ideális gázok, vagyis az ideális gázhoz képest nagyobb nyomással rendelkeznek (adott V , N és T esetén), így a kompresszibilitási tényező nagyobbá válik egynél ($Z > 1$). Az elmondottak jól megfigyelhetők a 4. és 5. ábrán egyaránt, ami azonos gáz esetén de különböző hőmérsékleten mutatja Z nyomás függését (4. ábra), illetve különböző anyagi minőségű gázok esetén Z állandó hőmérsékleten mért nyomás függését mutatja (5. ábra).



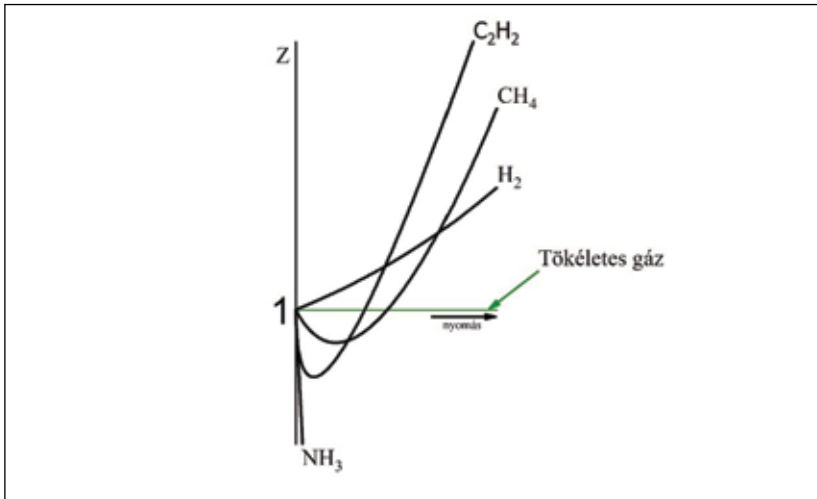
4. ábra Alacsony nyomásokon, különböző hőmérsékleteken a Z kompresszibilitási tényező értéke mindig 1-hez közelít, de különböző hőmérsékleteken más és más meredekséggel. A tökéletes gázra igaz, hogy $Z=1$ (zöld vonal). A Boyle-hőmérsékleten a meredekség széles tartományban közel nulla, és a gáz szélesebb hőmérséklettartományban viselkedik ideális gázként, mint az ettől eltérő hőmérsékleteken.

Mivel a reális gázok molekulái között fellépő kölcsönhatások következtében a gáz nyomása nem felel meg a kinetikus gázelmélet által jósolt értéknek, a reális gázok esetén már nem érvényes az ideális gázok állapotegyenlete ($pV = nRT$). Mivel a részecskék között

fellépő kölcsönhatások nagymértékben függenek a gázok anyagi minőségétől, a reális gázok esetén már nem lehet felírni egy általános, univerzálisan érvényes állapotegyenletet. Ezért sokféle közelítés és empirikus modell létezik a reális gázok viselkedésének a leírására. Az egyik legáltalánosabb a van der Waals-egyenlet:

$$pV = \frac{nRT}{V-nb} - a \cdot \left(\frac{n}{V}\right)^2. \quad (3.2.)$$

Az egyenletben szereplő nb kifejezés a molekulák/atomok saját-térfogatát veszi figyelembe, míg az $a \cdot \left(\frac{n}{V}\right)^2$ kifejezés a részecskék között fellépő kölcsönhatásokat hivatott figyelembe venni.

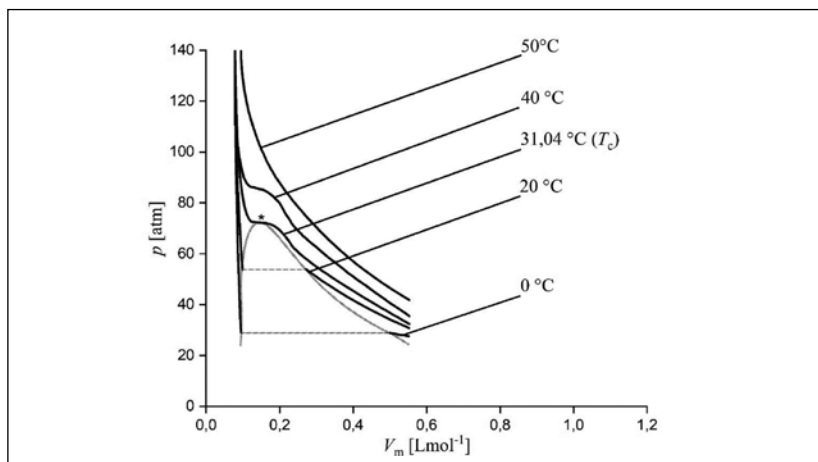


5. ábra A Z kompresszibilitási tényező változása a nyomás függvényében különböző kémiai minőségű gázok esetében, állandó hőmérsékleten ábrázolva. A tökéletes gázra igaz, hogy $Z=1$ (zöld vonal).

A részecskék között fellépő vonzó kölcsönhatások nemcsak az ideális gáztörvénytől való eltérést eredményezik, hanem a halmazállapot-változások lejátszódását, pl. a gázok kondenzációját is a segítségükkel magyarázhatjuk. Nézzük meg, hogy mi történik, amikor összenyomunk egy dugattyú segítségével egy adott hengerben lévő gázt. Ezt szemlélteti a 6. ábra, ahol a $p - V_m$ függvényeket láthatjuk

különböző állandó hőmérsékleteken egy reális gáz esetén ($V_m = V/n$ a gáz moláris térfogata). Ha a hőmérséklet elég magas ($T \gg T_c$), akkor a gáz az ideális gáztörvénynek megfelelően viselkedik, azaz a $p \sim 1/V_m$ függést láthatjuk. A hőmérséklet csökkentésével azt látjuk, hogy a kis nyomások tartományában továbbra is ideálisan viselkedik a gáz, $p \sim 1/V_m$, nagyobb nyomásoknál azonban először könnyebben, majd nehezebben összenyomhatóvá válik. Amikor a hőmérséklet egy kritikus értékre (T_c) csökken, a görbén megjelenik egy olyan pont, ahol a görbe meredeksége nullává válik. A gáznak azt az állapotát, amit ez a pont reprezentál a grafikonban, a gáz kritikus állapotának hívjuk, amit a gáz kritikus hőmérséklete (T_c), kritikus nyomása (p_c) és kritikus móltérfogata ($V_{m,c}$) jellemez. A T_c feletti hőmérséklet-tartományban bármekkora nyomást alkalmazhatunk a gáz kondenzációjának (a folyadékfázis megjelenése) bekövetkezése nélkül. A rendszer tetszőleges nyomáson egyfázisú, gáz halmazállapotú marad. Az ilyen rendszereket hívjuk gázoknak.

Ha azonban a nyomást T_c alatti konstans hőmérsékleten növeljük, akkor egy adott nyomást elérve folyadékfázis jelenik meg a rendszerben a gázrészecskék közötti vonzó kölcsönhatások miatt.



6. ábra A szén-dioxid különböző hőmérsékleten mért izotermái (sematikusan ábrázolva).
A kritikus izoterma (a T_c – kritikus hőmérséklethez tartozó izoterma) 31,04 °C-on fut.
A kritikus pontot a csillag jelöli.

A konvenció szerint a T_c alatti hőmérsékleten a gáztérben lévő anyagot gőznek nevezzük. További összenyomás során a rendszerben a nyomás állandó marad, míg a gázfázisból a folyadékfázisba kondenzált molekulák/atomok mennyisége nő. Ez a konstans nyomás az adott állandó hőmérsékleten az egyensúlyi gőznyomás.

Miután a gőz teljes mennyisége folyadékká alakult, a további összenyomást már nagyon erős taszítóerők akadályozzák (a rövid hatótávolságú taszító kölcsönhatások miatt), így a nyomás meredeken nő kismértékű összenyomás hatására is. A nyomás további növelésével szilárd fázis is létrejöhethet, mint a későbbiekben majd tárgyalni fogjuk. Később azt is látni fogjuk, hogy megfelelő körülmények között a gázfázis összenyomásával a gőz közvetlenül szilárd fázissá is alakulhat.

Kiegészítő tananyag: hőmérsékletskálák

A termodinamikában az egyik legfontosabb fizikai mennyiség a vizsgált rendszer hőmérséklete. A hőmérséklettel kapcsolatban mindenkinek vannak tapasztalatai. Például az időjárás változása kapcsán (hideg vagy meleg érzet) beszélünk arról, hogy csökken vagy nő a hőmérséklet. A hőmérséklet szabatos, tudományos definíciója azonban egyáltalán nem triviális kérdés. A hőmérséklet termodinamikai definíciója arra vezethető vissza, hogy ha két egymással érintkező test hőmérséklete nem egyenlő, akkor a hőmérsékletek kiegyenlítődése figyelhető meg, azaz hő (energia) áramlik a melegebb helyről a hidegebb helyre. Például amikor hideg vízbe (A rendszer) merítünk egy forró szilárd tárgyat (B rendszer), az le fog hűlni, a víz pedig felmelegszik. Amennyiben egy rendszerben nincs hőáramlás, akkor azt mondjuk, hogy a rendszer minden térfogat elemében azonos a hőmérséklet. Hasonlóan, ha két rendszer között nincs hőáramlás, a két (A és B) rendszer azonos hőmérsékletű. Ilyenkor azt is mondhatjuk, hogy a két rendszer termikus egyensúlyba került.

Vizsgáljunk egy olyan rendszert, amiben két szilárd tárgy (B és C) nagy mennyiségű vízbe (A) merül, egymástól nagy távolságra (nincs közöttük kontaktus). Ilyen esetekben azt találjuk, hogy ha A és B , valamint A és C is termikus egyensúlyban van, akkor B és C is termikus egyensúlyban lesznek, ha kontaktusba kerülnek egymással. Ilyenkor azt mondjuk, hogy mindhárom rendszer hőmérséklete azonos.

Ez a megfigyelés lehetővé tette a hőmérők megalkotását. Ezek szerint egy tárgy/rendszer aktuális hőmérséklete az az érték, amelyen a hőmérővel termikus egyensúlyban van. Az első hőmérők egyes folyadékok, például a higany vagy az alkohol jelentős hőtágulását (a térfogatuk jelentős méretű hőmérsékletfüggését) használja fel. A hőmérő tartalmaz pl. egy higanyt tartalmazó tartályt, amelyhez egy kapilláris csatlakozik. A higanyszál magassága a kapillárisban a higany térfogatától függ, amit viszont a hőtágulás miatt a higany hőmérséklete határoz meg. Így amikor a higanyos hőmérő termikus egyensúlyba kerül a vizsgált rendszerrel, a higanyszál magassága alapján megállapítható a vizsgált rendszer hőmérséklete.

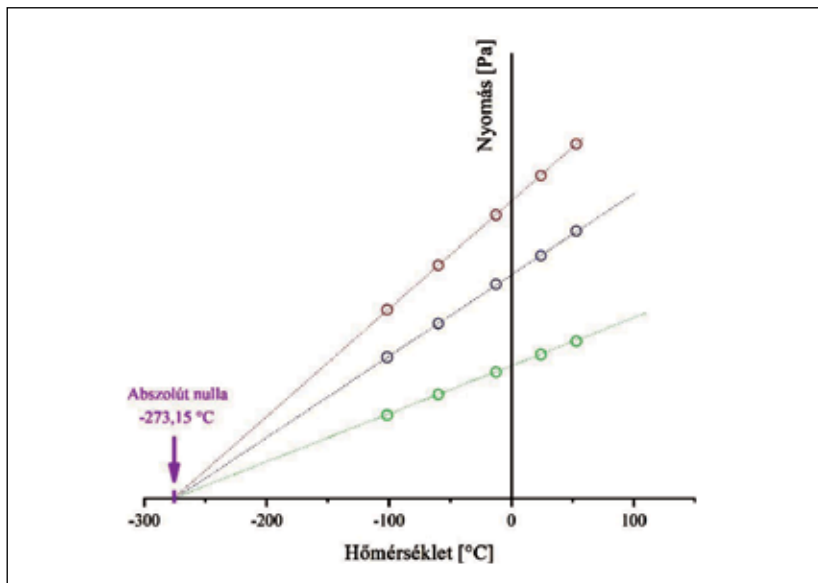
Ahhoz, hogy ezzel a módszerrel a hőmérséklet értékét számszerűsíteni tudjuk, szükségünk van referencia hőmérsékletű rendszerekre. Az egyik ilyen, referenciapontokra alapozott hőmérsékleti skála a Celsius-hőmérsékletskála, amelynek az egyik referenciapontja 1 atm légköri nyomáson a víz fagyáspontja (definíció szerint $0\text{ }^{\circ}\text{C}$) és forráspontja (definíció szerint $100\text{ }^{\circ}\text{C}$).

William Thomson, alias Lord Kelvin vetette fel egy anyagi minőségtől független úgynevezett termodinamikai hőmérsékletskála definíciójának lehetőségét. Azzal érvelt, hogy egy A és B test közötti kicsiny, 1 fok hőmérséklet eltérés is hőáramlást eredményez, ezért csökkentve a hőmérsékletet, léteznie kell egy olyan minimum értéknek, ahonnan már nem történhet hőleadás (vagyis egy olyan alacsony hőmérsékletnek, ahol a testek már nem tudnak hőt leadni). A 7. ábrán jól látszik, hogy többféle gáz esetén is igaz, hogy a nyomásuk a Celsius-skálán kifejezett hőmérséklet függvényében egy pontban metszi egymást az alacsony hőmérsékleti tartományban. Ezt a hőmérsékletet -273.15 Celsius-foknak mérték a vizsgált gáz anyagi minőségétől függetlenül. Ez azt sugallja, hogy a Kelvin által felvetett legalacsonyabb hőmérséklet az abszolút zéró, 0 Kelvin ennek a hőmérsékletnek felel meg. Így a Celsius-skálából egyértelműen adódik a Kelvin-skála $T/\text{K}=t(^{\circ}\text{C})+273.15$, ami csak pozitív vagy nulla értéket vehet fel.

A legpontosabb módja a termodinamikai hőmérséklet meghatározásának egy állandó térfogatú gáz nyomásának a mérése. Egy ilyen hőmérővel úgy lehet hőmérsékletet mérni, hogy összehasonlítjuk a vizsgált, illetve egy referenciarendszerrel termikus egyensúlyba hozott gázhőmérő nyomását. Referenciarendszernek használható például a hármaspontjában lévő víz (az az állapot, amikor a folyadék víz, a szilárd jég és gáz halmazállapotú vízgőz is egyensúlyban vannak egymással). A hármaspontban lévő víz hőmérséklete definíció szerint $T_3 = 273.16\text{ K}$. Amennyiben a vizsgált rendszerrel termikus egyensúlyban lévő gázhőmérő nyomása p , és a referenciarendszerként használt hármaspontban lévő vízzel egyensúlyban lévő gázhőmérő nyomása p_3 , akkor az ideális gáztörvény szerint $T \approx (p/p_3) T_3$. Ugyanakkor tudjuk, hogy csak kis nyomású gázok viselkednek ideális gázként, ezért a mérést csökkenő mennyiségű gázt tartalmazó

gázhőmérővel végezzük és az eredményt nulla nyomású határesetre extrapoláljuk:

$$T = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{p}{p_3} \cdot T_3. \quad (4.1.)$$



7. ábra A nyomás (p) – (Celsius-skálában mért) hőmérséklet (t [°C]) diagram három ideálisnak tekinthető gázra (alacsony p értékeknél) (bővebb magyarázatért lásd a főszöveget).

A termodinamika alapfogalmai

Ahhoz, hogy a termodinamika összefüggéseit tárgyalni tudjuk, szükségünk van néhány olyan fogalomra, melyeket ugyan gyakran használunk, de a pontos jelentésüket ritkán szoktuk firtatni. Annak érdekében, hogy elkerüljük a félreértéseket, szükségünk van ezeknek a fogalmak a pontos definíciójára.

Termodinamikai rendszernek hívjuk a világ egy tetszőleges, általunk kijelölt, tanulmányozandó részét. Így a vizsgált termodinamikai rendszer lehet egy pohárban lévő víz, vagy egy tartályban lévő gáz, esetleg a szoba, amelyben ülünk minden benne található anyaggal együtt, vagy egy motor, esetleg egy galvánelem. Minden mást, ami az általunk vizsgált rendszeren kívül a világban található, a rendszer környezetének hívjuk. Attól függően, hogy milyen kapcsolat van a rendszer és a környezete között, különböző típusú rendszereket különböztetünk meg:

- *Izolált vagy szigetelt rendszerről beszélünk*, ha a rendszer és a környezete között nincs sem energia, sem anyagcsere.
- *Zárt rendszerről beszélünk*, ha a rendszer és a környezete között nincs anyagcsere, de lehetséges energiacsere.
- *Nyílt rendszerről beszélünk*, ha a rendszer és a környezete között mind anyagcsere, mind energiacsere lehetséges.
- *Adiabatikus rendszerről beszélünk*, ha a rendszer és a környezet között nincs hőcsere.

Amint a bevezetőben is említettük, a termodinamikában központi szerepet játszik a rendszerek energiája, illetve a rendszerek között lejátszódó energiacsere, így elengedhetetlen, hogy röviden beszéljünk az energiáról is. A rendszer energiája ahhoz a képességéhez kötődik, hogy megváltoztassa egy másik rendszer állapotát (tulajdonságait). Miközben ez megtörténik, az energia az egyik rendszerből a másikba áramlik. Az energia olyan általános alapfogalom, amit nem definiálunk. Ugyanakkor az energiának számos típusa van, melyek már pontosan definiálhatók fizikai összefüggések segítségével. Az alábbiakban áttekintjük a legfontosabb energiatípusokat, illetve a hozzájuk kapcsolódó legfontosabb tudnivalókat.

- *Kinetikus (vagy mozgási) energia:* Ha egy m tömegű test v sebességgel mozog, akkor a mozgása által tárolt energia nagysága:

$$E_{Kin} = \frac{1}{2}mv^2. \quad (5.1.)$$

- *Potenciális energia:* Egy test külső erőkben elfoglalt helyzetétől függően különböző energiájú állapotokban lehet. Az ilyen típusú kölcsönhatási energiákat hívjuk potenciális energiának. Egy test potenciális energiáját mindig egy referenciaállapothoz képest mérjük, és a tér egy adott pontján a potenciális energia nagysága azzal a munkával egyenlő, ami ahhoz kell, hogy a testet a referenciapontból a tér adott pontjába vigyük. A potenciális energia egy speciális esete a *gravitációs energia*. A Föld felszínén egy test gravitációs energiája attól függ, hogy a test milyen magasságban helyezkedik el. Könnyen megmutatható, hogy ha a testet h_1 magasságból egy h_2 magasságba mozgatjuk, a közben végzett munka nagysága $mg \cdot \Delta h$, (ahol $\Delta h = h_2 - h_1$), így a gravitációs energia változása:

$$E_{Grav} = mg\Delta h. \quad (5.2.)$$

Mivel két molekula kölcsönhatási energiája is függhet a két test távolságától, ezért a molekulák kölcsönhatási energiája is egy potenciális energiátípus. Mivel ilyen esetekben a referenciaállapotot célszerű a kölcsönhatásmentes esetnek választani, ezért a kölcsönhatási energia nulla szintjét általában a részecskék végtelen távolságba történő szeparálásához rendeljük, mert csak így biztosítható, hogy a referenciaállapotban a molekulák kölcsönhatásmentes állapotban legyenek.

- *Belső energia (U):* Ennek az energiátípusnak kitüntetett szerepe van a termodinamikában. Az anyag mikroszkopikus (molekuláris és szubmolekuláris) szerkezetében tárolt energiát nevezzük belső energiának. Az anyag belső energiájához hozzájárul a molekulák haladó, rezgő és forgó mozgásának energiája, a kémiai kötések energiája, a molekulák közötti kölcsönhatások energiája, a molekulák és a külső erők kölcsönhatásának energiája és az atom belső szerkezetében tárolt (nukleáris) energia is.

A termodinamikai vizsgálataink során szükség van a vizsgált rendszerek állapotának a jellemzésére. A rendszer pillanatnyi állapotán a rendszer makroszkopikus fizikai és kémiai tulajdonságainak összességét értjük. Ezen tulajdonságok közül kiemelt szerepe van azoknak, melyek nagyságát egyértelműen meghatározza a rendszer pillanatnyi állapota, azaz függetlenek attól, hogy a rendszer milyen úton jutott a vizsgált állapotába. Az ilyen tulajdonságokat állapotjelzőknek hívjuk. Az alábbiakban felsorolunk néhány olyan fontos fizikai mennyiséget, melyek állapotjelzőként használhatók:

- *Anyagmennyiség* (n) [mól]: a rendszer által tartalmazott atomok/molekulák mennyiségét adja meg.
- *Nyomás* (p) [$\text{Pa}=\text{N}/\text{m}^2$]: egységnyi felületre ható erő. Ahogy az előző fejezetben láttuk, ez a mennyiség a rendszert felépítő részecskék átlagos mozgási energiája, illetve a közöttük ható kölcsönhatások szabják meg.
- *Hőmérséklet* (T): azt jellemzi, hogy egy test mennyire meleg. Szabatos termodinamikai definícióját és az ehhez tartozó termodinamikai hőmérsékletskálát is az előző fejezetben tárgyaltuk.

Az állapotjelzőknek két fontos típusát különböztetjük meg. Extenzív állapotjelzőkről beszélünk, ha az állapotjelző nagysága arányos a rendszer méretével (anyagmennyiségével, tömegével). Ilyen típusú állapotjelző például a vizsgált rendszerben található anyagfajták (komponensek) anyagmennyisége (n_i), a rendszer térfogata (V) és belső energiája (U) és ilyen a későbbiekben megismerendő entrópia (S) is.

Ugyanakkor léteznek olyan állapotjelzők is, melyek nagysága független a vizsgált rendszer méretétől. Az ilyen mennyiségeket intenzív állapotjelzőnek hívjuk. Ilyen mennyiség például a rendszer hőmérséklete (T) és nyomása (p) és a későbbiekben bevezetendő kémiai potenciál (μ). Az intenzív mennyiségek egy speciális csoportját alkotják a fajlagos mennyiségek, melyeket úgy származtatunk, hogy egy a rendszerre jellemző extenzív mennyiséget elosztunk a rendszer tömegével.

Korábban a gázok tárgyalásánál használt négy mérhető (!) fizikai mennyiség közül a térfogat (V) és az anyagmennyiség (n) extenzív

állapotjelzők, míg a nyomás (p) és a hőmérséklet (T) intenzív állapotjelzők. Ugyanakkor azt is láttuk, hogy ez a négy állapotjelző nem független egymástól. A négy mennyiségből csak hármat tudunk szabadon megválasztani, míg a negyediket az ideális gáztörvény segítségével számíthatjuk ki ideális gázok esetén. Az állapotjelzők közötti összefüggéseket általában állapotegyenletnek vagy állapotfüggvénynek hívjuk. Ezek szerint az ideális gáztörvény egy az ideális gázokra vonatkozó állapotfüggvény.

Korábban azt is láttuk, hogy egy rendszer belső energiája (U) és az ideális gázok jellemzésére használt egyéb állapotjelzők (például a nyomás, a térfogat és a részecskék száma) nem függetlenek egymástól. A kinetikus gázelmélet alapján megmutattuk, hogy az ideális gáz belső energiája a gáztomok/ molekulák átlagos kinetikus energiájából számolható. Ez az összefüggés szintén egy állapotfüggvény, mivel az ideális gázokat jellemző állapotjelzők között teremt kapcsolatot:

$$U_{id.gáz} = \frac{3}{2} k_B N T. \quad (5.3.)$$

A termodinamikában kitüntetett szerepe van az egyensúlyi állapotnak, amelyet termodinamikailag stabil állapotnak is nevezünk. Eszerint egy izolált termodinamikai rendszer akkor van egyensúlyban, ha benne semmilyen makroszkopikus változás nem észlelhető. A termodinamikai egyensúly a termodinamika nulladik főtétele segítségével azonosítható. *A nulladik főtétele praktikusán a hőmérséklet mérése során már említett termikus egyensúly általánosításának tekinthető és azt mondja, hogy termodinamikai egyensúlyban az intenzív állapotjelzők a rendszer minden részében azonos értéket vesznek fel. A nulladik főtétele szerint a termodinamikai egyensúly a termikus egyensúlyhoz hasonlóan tranzitív, vagyis ha az A rendszer egyensúlyban van a C rendszerrel, a C rendszer pedig a B rendszerrel, akkor az A rendszer a B rendszerrel is egyensúlyban van.* Egy termodinamikai rendszer adott egyensúlyi állapotához mindig egyértelműen hozzárendelhetők a már tárgyalt extenzív és intenzív állapotjelzők. A termodinamikai egyensúlyi állapot mikroszinten természetesen egy dinamikus egyensúlyt jelent, vagyis az anyagot felépítő részecskék különféle mozgási és kölcsönhatási energiájából származtatható időátlag határozza meg az adott rendszer tulajdonságait.

Az egyensúlyi termodinamika filozófiája alapján minden rendszer termodinamikai egyensúlyba kerül a környezetével (azzal együtt pedig egy elszigetelt rendszert alkot). Az egyensúlyi állapot kialakulása azonban, az adott rendszertől és környezetétől függően, a mikroszekundumos vagy még rövidebb időskálától az évtizedes vagy akár a sok évezredes időskáláig is terjedhet. Ennek kapcsán beszélhetünk befagyott (metastabil) állapotokról, melyekben ugyan a vizsgálataink időskáláján nem következik be változás, mégsem felelnek meg a rendszer egyensúlyi állapotának. A stabil és a metastabil állapotok megkülönböztetésének lehetőségéről a későbbiekben esik szó.

Hogyan változtatható meg egy termodinamikai rendszer állapota?

Mivel egy termodinamikai rendszer adott állapotát egyértelműen meghatározza, hogy az állapotjelzők milyen értékeket vettek fel, ahhoz, hogy a rendszer állapota megváltozzon, legalább egy állapotváltozójának meg kell változnia. A tapasztalatok azt mutatják, hogy egy adott méretű rendszer állapotváltozóinak megváltoztatására alapvetően két különböző lehetőségünk van:

- A *hőközlés* (q) a termikus kölcsönhatás során bekövetkező energiaváltozás. A hőközlés során a melegebb test energiát ad át hidegebbnek. Ilyenkor a melegebb test átlagosan gyorsabban mozgó részecskéi ütköznek a hidegebb test részecskéivel és energiát adnak át nekik. Az energiaátadás során a *részecskék mozgása rendezetlen*.
- A másik lehetőség a rendszer állapotának megváltoztatására a rendszeren végzett *munka* (W). A munkavégzés során szintén energiát közlünk a rendszerrel. A munkavégzés során az energiát az erő irányába mutató mozgássá alakítjuk, vagyis az *energiaátvitel rendezett mozgásra* épül. A fizikában a munkát egy erő hatására (F), az erő irányában történő elmozdulás segítségével definiáljuk. Az elmozdulás (ds) közben végzett munka:

$$W=F \cdot ds. \tag{6.1.}$$

Munkavégzésre számos különböző folyamat során sor kerülhet. Ilyen folyamat lehet például egy gáz összenyomása zárt térben, vagy egy rugó összenyomása, illetve megnyújtása, esetleg töltéseknek az elektromos potenciálkülönbség hatására lejátszódó mozgása révén végzett elektromos munka. Amint később látni fogjuk, a termodinamikában definiálunk úgynevezett kémiai munkát is.

Ezek alapján definiálhatjuk az úgynevezett termodinamikai folyamatot is. A termodinamikai folyamat során a rendszert egy kiindulási egyensúlyi állapotából indulva egy másik egyensúlyi állapotba juttatjuk. Egy ilyen folyamat számos különböző úton játszódhat le, de a rendszer belső energiájának megváltozása ΔU független az út-

tól, csak a rendszer kiindulási és végső egyensúlyi állapotától függ. Ennek oka az, hogy az U belső energia egy állapotjelző, így $\Delta U = U_{\text{végső}} - U_{\text{kezd}}$ (ahol $U_{\text{végső}}$ és U_{kezd} a végső és kezdeti egyensúlyi állapothoz rendelhető belső energiái a rendszernek). A belső energiától eltérően a rendszerrel közölt hő (q) és a rendszeren végzett munka (W) nem állapotfüggvények, hanem a rendszer belső energiaváltozásának két lehetséges módja, melyek nemcsak a rendszer kezdeti és végső állapotától függenek, hanem attól is, hogy milyen úton játszódik le a folyamat. Ennek fontos következménye, hogy a munka és a hő számításához követnünk kell, hogy milyen úton megy végbe a vizsgált folyamat.

A termodinamika első főtétele azt fogalmazza meg, hogy egy zárt termodinamikai rendszer belső energiája mindaddig állandó, amíg a rendszeren nem történik munkavégzés, vagy amíg a rendszerrel nem közlünk hőt.

Az első főtétel két fontos dolgot fejez ki. Egyrészt az energiamegmaradás törvényét tartalmazza, hiszen azt mondja, hogy a rendszer energiája csak úgy változhat meg, ha a rendszerrel energiát közlünk (hőközlés vagy munkavégzés révén), így energia magától nem keletkezhet és tűnhet el. Másrészt azt mondja ki, hogy a hőközlés és a munkavégzés a rendszer energiaváltozásának egyenértékű fajtái. Mindegy, hogy a folyamat során mennyi volt a munkavégzés és mennyi a hőközlés, a rendszer energiaváltozása e két energiaváltozás összege lesz. Matematikai formában az első főtételt a következő alakban adhatjuk meg:

$$\Delta U = q + w. \quad (6.2.)$$

ahol ΔU a rendszer belsőenergia-változása, q a rendszerrel közölt hő, w pedig a rendszeren végzett munka. Az első főtételből az is következik, hogy egy izolált rendszer belső energiája nem változhat meg, míg egy zárt rendszer belsőenergia-változása a rendszer határán hő és munka formájában átáramló energia, amit a környezet energiaváltozása fedez. Végül meg kell említenünk, hogy megegyezés szerint, amikor a munkavégzés (w) vagy a hőközlés (q) révén a rendszer belső energiája nő, azaz energiát juttatunk a rendszerbe, akkor a munkavégzés vagy hőközlés előjelét pozitívnak tekintjük.

A termodinamikai folyamatoknak több különböző típusát különböztetjük meg, melyek közül a legfontosabbakat az alábbiakban soroljuk fel:

- *Izoterm folyamat:* olyan folyamat, amely során nem változik a rendszer hőmérséklete.
- *Izobár folyamat:* olyan folyamat, amely során nem változik a rendszer nyomása.
- *Izochor folyamat:* olyan folyamat, amely során nem változik a rendszer térfogata.
- *Adiabatikus folyamat:* olyan folyamat, amely során nincs hőcsere a rendszer és a környezet között.
- *Kvázisztatikus folyamat:* a rendszer határán olyan lassan játszódnak le a folyamatok, hogy közben a rendszer és a környezete is folyamatosan belső termodinamikai egyensúlyban van.
- *Reverzibilis folyamat:* olyan folyamat, amelynek irányát a változók infinitezimális módosításával meg lehet fordítani. A reverzibilis folyamatok során a rendszernek mindig egyensúlyban kell lennie a környezetével, tehát a reverzibilis folyamatok egyensúlyi állapotok sorozatán keresztül, azaz kvázisztatikus folyamatban játszódnak le. Ha például egy gázt és a környezetét egy dugattyú választja el egymástól és a gáz nyomása megegyezik a külső nyomással, akkor fennáll a mechanikai egyensúly feltétele. Ha ekkor csökkentjük a külső nyomást infinitezimális mértékben, akkor a gáz kiterjed, ha pedig növeljük a külső nyomást infinitezimális mértékben, akkor a gáz összenyomódik egy kis mértékben. Mivel az infinitezimális mértékű, de ellentétes irányú külső nyomásváltozások ellentétes irányú folyamatokat váltottak ki a rendszerben, ezért mindkét folyamat reverzibilisnek tekinthető. Ezzel szemben, ha a külső nyomás számottevően eltér a belső nyomástól a meginduló folyamat iránya (a gáz kitágulása vagy összenyomódása) nem fordítható meg azáltal, hogy infinitezimálisan megváltoztatjuk a külső nyomást. Következésképpen egy gáz reverzibilis összenyomásának a feltétele, hogy a külső és belső nyomás az összenyomás alatt állandóan megegyezzen, vagyis folyamatosan fennálljon a rendszer és a környezetének az egyensúlya. Ez nyilván csak infinitezimális változások sorozatán keresztül valósítható meg egy kváziszta-

tikus folyamatban. Amikor ezek a feltételek nem teljesülnek, akkor irreverzibilis folyamatról beszélünk. Ilyenek a természetben lezajló folyamatok is. Irreverzibilis folyamatok például a diffúzió vagy két olajcsepp átalakulása egy nagyobb cseppé. Az *irreverzibilis folyamatokról* a második főtétel kapcsán beszélünk majd részletesebben.

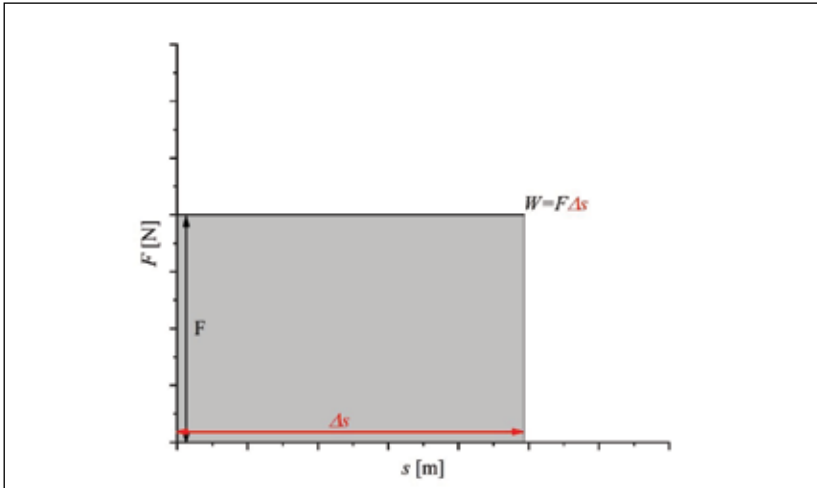
A továbbiakban vizsgáljuk meg, hogy hogyan lehet a termodinamikai rendszeren végzett mechanikai munkát, illetve a rendszerrel közölt hőt meghatározni. Az alábbiakban minden esetben azt feltételezzük, hogy a vizsgált termodinamikai folyamat kvázisztatikus folyamatok révén játszódik le.

Mechanikai munka

A fizikában a munkavégzést az erő hatására az erő irányában történő elmozdulás (Δs) és az erő (F) szorzataként definiáljuk.

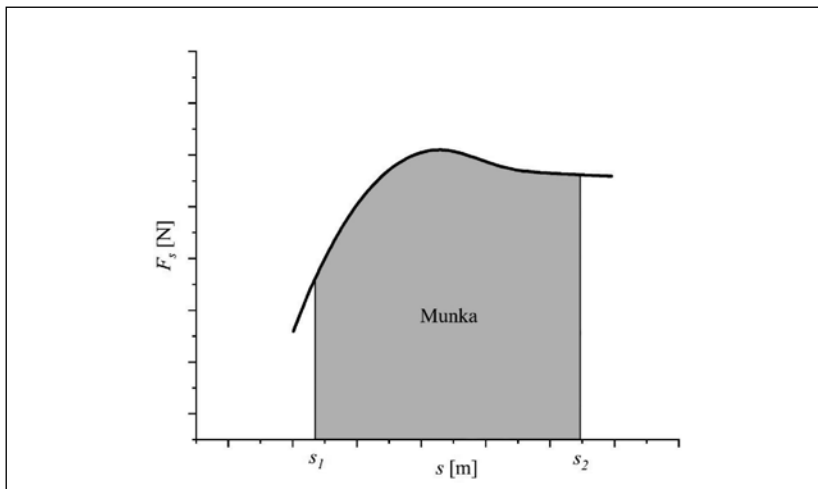
$$W = F \cdot \Delta s. \quad (7.1.)$$

Amennyiben a munkavégzés során az erő nem változik és ezt a konstans erőt az elmozdulás függvényében ábrázoljuk, akkor a 8. ábrán jól látható, hogy a munka a grafikon görbe alatti területével egyenlő.



8. ábra A munka kiszámolása az erő és elmozdulás segítségével.

Ennek az esetnek felel meg például a *munkavégzés gravitációs térben*. Ebben az esetben a testre ható erő, ami ellen a munkát végezzük, a test súlya, ami a földfelszínen a magasságtól függetlenül ($F=mg$).



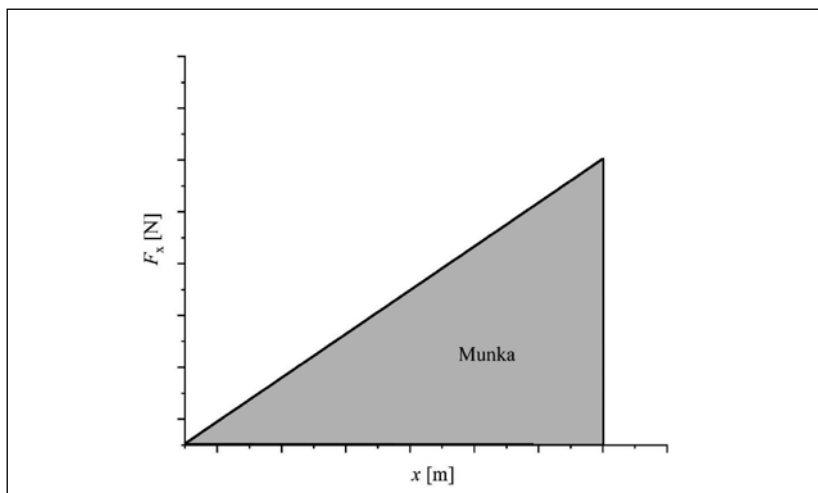
9. ábra A munka kiszámolása változó erő esetében.

Amennyiben egy testet h_1 magasságból h_2 magasságba emelünk ($\Delta h = h_2 - h_1$), a munkavégzés nagysága:

$$W = mg \cdot \Delta h. \quad (7.2.)$$

Amennyiben a munkavégzés során az erő nem állandó, olyan infinitezimális (végtelenül kicsi) elmozdulások (ds) sorozatával írhatjuk le a munkavégzést, amelyek során az erő állandónak tekinthető ($F(s)$). Ilyenkor az összes munka az egyes infinitezimális lépésekben végzett munkák ($dW=F(s)ds$) összege, vagyis a teljes munkát továbbra is az erőelmozdulás-görbe görbe alatti területe adja, ahogy azt a 9. ábra is szemlélteti. A matematikában egy függvény s_1 és s_2 pontjai között a függvény alatti terület számítására használt módszert határozott integrálnak hívják. Számunkra ennek részletei nem fontosak, csak arra kell emlékeznünk, hogy a munkavégzés általában az elmozdulás függvényében mért erőgörbe görbe alatti területeként számolható:

$$W = \int_{s_1}^{s_2} F(s)ds. \quad (7.3.)$$



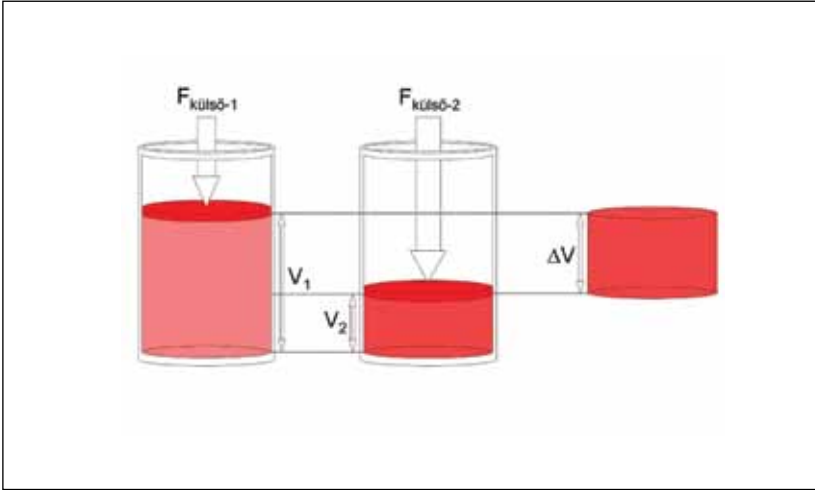
10. ábra Egy rugó megnyújtása során végzett munka kiszámolása.

Az elmozdulás közben változó erővel találkozunk például egy rugó nyújtása esetén, ahol a rugó által kifejtett erő arányos a rugó megnyúlásával ($F=Dx$, ahol x a rugó megnyúlását jelöli, a D pedig a rugó ún. rugóállandóját). Amint az a 10. ábrán is látható, a rugó megnyújtása során végzett munka egyszerűen számolható az erő-megnyúlás-görbe görbe alatti területéből:

$$F_x = Dx, \quad (7.4.)$$

$$W = \frac{Dx \cdot x}{2} = \frac{1}{2} Dx^2. \quad (7.5.)$$

Végül vizsgáljuk meg, hogy egy gáz (termodinamikai rendszer) összenyomása/kiterjedése során mekkora munka végzésére kerül sor. A gáz térfogatváltozása során bekövetkező munkavégzést a termodinamikában *térfogati munkának* hívjuk. Legyen a rendszer egy dugattyúba zárt gáz, amit V_1 kiindulási térfogatról V_2 végtérfogatig nyomunk össze. Közben az A felületű dugattyú elmozdulása legyen Δh . Mivel a rendszer belső energiaváltozását keressük, a rendszeren a környezet által végzett munkát kell meghatároznunk.



11. ábra Egy tetszőleges gáz összenyomása szabadon mozgó dugattyús hengerben. Az ábra segítségével egyszerűen szemléltethető a folyamat során végzett munka.

Ehhez arra az erőre van szükségünk, amivel a környezet hat a rendszerre és aminek a hatására a dugattyú elmozdulása bekövetkezik:

$$F = F_{\text{külső}} = p_{\text{külső}}A. \quad (7.6.)$$

Ezek alapján a gáz összenyomása/kiterjedése során végzett munka a következő alakban adható meg:

$$W = \int_1^2 F(h) \cdot dh = - \int_1^2 p_{\text{külső}}A \cdot dh = - \int_1^2 p_{\text{külső}}dV. \quad (7.7.)$$

A kifejezésben megjelenő negatív előjel magyarázata, hogy a gáz összenyomása során növeljük a rendszer belső energiáját, így a rendszeren végzett munka előjele pozitív. Ugyanakkor az összenyomás során a gáz térfogata csökken, míg a külső nyomás pozitív, így a végzett munka csak akkor lehet pozitív, ha a kapott eredményt mínusz egyel szorozzuk.

Ahhoz, hogy a térfogati munka kiszámítását a gyakorlatban is el tudjuk végezni, tudnunk kell, hogy hogyan változik a külső nyomás a gáz összenyomása során. Először vizsgáljuk meg azt az esetet, amikor a munkavégzés (a gáz összenyomása/kiterjedése) állandó külső

nyomás hatására játszódik. Tegyük föl azt is, hogy a térfogatváltozás egy kvázisztatikus folyamatban következik be, vagyis olyan lassan, hogy mind a rendszer, mind a környezet megőrzi a folyamat alatt a belső egyensúlyát. Így biztosíthatjuk, hogy nem alakulnak ki energia- és anyagáramlások sem a rendszerben, sem a környezetben, melyek energiája felemésztené a munkavégzéssel közölt energia egy részét. Mivel a külső nyomás állandó, a térfogati munka egyszerűen a külső nyomás és a gáz térfogatváltozásának a szorzataként számítható:

$$W = -p_{\text{külső}}\Delta V. \quad (7.8.)$$

Következő lépésként vizsgáljuk meg, hogy mekkora munka-
végzéssel jár egy gáz reverzibilis kiterjedése állandó hőmérsékleten ($T = \text{állandó}$). Mint korábban tárgyaltuk, a gáz reverzibilis kiterjedésének/összenyomásának feltétele, hogy a folyamat során a gáz nyomása (p) mindig egyenlő legyen a külső nyomással:

$$p = p_{\text{külső}}. \quad (7.9.)$$

Ez azt jelenti, hogy ebben az esetben a külső nyomás helyett a gáz belső nyomását is használhatjuk a munka számítása során. Amennyiben a dugattyúba zárt gáz ideális gázként viselkedik, a gáz nyomását kifejezhetjük az ideális gáztörvény segítségével:

$$p = \frac{nRT}{V}. \quad (7.10.)$$

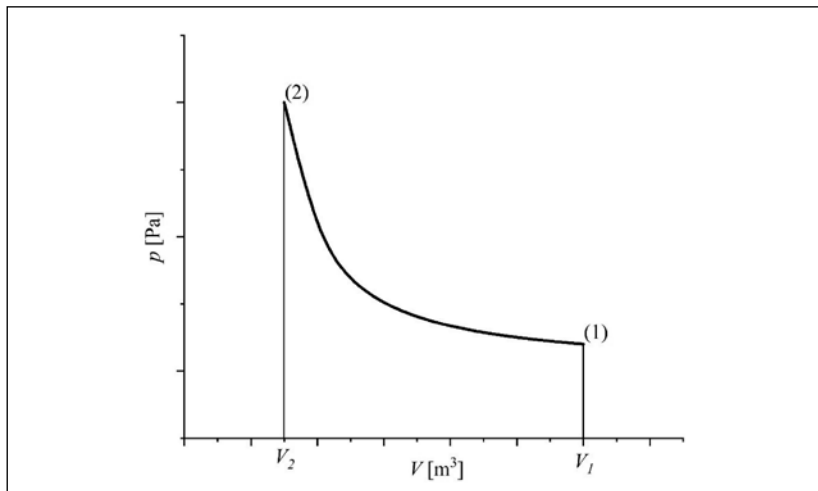
Az így kifejezett nyomást beírva a térfogati munka számolására szolgáló összefüggésbe, és a számításokat elvégezve az alábbi eredményt kapjuk, melyet a 12. ábra is szemléltet:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = - nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV, \quad (7.11.)$$

$$W = -nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (7.12.)$$

A kapott eredmény jelentőségét az adja, hogy egy gáz izoterm reverzibilis összenyomás során végzett munkát meghatározhatjuk mérhető fizikai mennyiségek (állapotjelzők: n , V , T) segítségével.

A kapott eredmény arra is rávilágít, hogy nagyobb hőmérsékleten nagyobb munka végezhető ugyanakkora térfogatváltozás esetén. Ennek oka, hogy magasabb hőmérsékleten nagyobb a gáz nyomása, így nagyobb erő végzi a munkát a térfogatváltozás során.



12. ábra Egy tetszőleges gáz összenyomása ($V_1 \rightarrow V_2$) során végzett munka nagysága azonos az adott térfogattartományhoz tartozó nyomás (p) - térfogat (V) függvény alatti területének nagyságával.

A hő és az entalpia

Mint korábban tárgyaltuk, általában egy termodinamikai rendszer belső energiája a rendszeren végzett munka vagy a rendszerrel közölt hő segítségével változtatható meg:

$$\Delta U = q + W. \quad (8.1.)$$

Azt is tárgyaltuk, hogy a rendszeren a térfogati munkán kívül számos különböző típusú munka is végezhető (pl. elektromos munka):

$$W = W_{\text{térf}} + W_{\text{egyéb}}. \quad (8.2.)$$

Mivel a térfogati munka feltétele a rendszer térfogatának a megváltozása, állandó térfogatú rendszerek esetén ($\Delta V=0$ azaz $W_{\text{térf}}=0$) és más típusú munka hiányában a rendszer belsőenergia-változását teljes mértékben a rendszerrel közölt hő okozza:

$$\Delta U = q_V. \quad (8.3.)$$

Ebben az esetben a q mellett álló V index arra utal, hogy állandó térfogatú rendszert vizsgálunk. Ennek az összefüggésnek a jelentőségét az adja, hogy ha állandó térfogaton mérjük egy rendszer által hő formájában felvett ($q>0$) vagy leadott ($q<0$) energiát, akkor közvetlenül a rendszer belsőenergia-változását határozzuk meg.

Ezek alapján adódik a kérdés, hogy hogyan lehet megmérni egy rendszer által felvett vagy leadott hőnek a nagyságát. Erre az ad lehetőséget, hogy egy rendszer hőmérséklet-változása arányos a rendszerrel közölt hő nagyságával. Mivel hőmérsékletet tudunk mérni, így a rendszer belsőenergia-változása is meghatározható.

$$q_V = \Delta U \sim \Delta T. \quad (8.4.)$$

Ehhez azonban tudnunk kell, hogy mennyi energia szükséges ahhoz, hogy a vizsgált rendszer egy fokkal megváltoztassa a hőmérsékletét. Ezt az energiamennyiséget hívjuk a rendszer állandó

térfogaton mért hőkapacitásának (C_V). Ennek értékét úgy határozzuk meg, hogy ismert mennyiségű energiát (ΔU) közlünk a rendszerrel, és mérjük, hogy ennek hatására mennyivel változtatja meg a hőmérsékletét (ΔT):

$$\frac{\Delta U}{\Delta T} = C_V. \quad (8.5.)$$

A rendszer állandó térfogaton mért hőkapacitásának ismeretében már meg tudjuk határozni a vizsgált rendszerben lejátszódó folyamatok által előidézett belsőenergia-változást, a bekövetkező hőmérséklet-változás mérésének a segítségével:

$$\Delta U = C_V \Delta T. \quad (8.6.)$$

Abban az esetben, amikor a vizsgált rendszer szabadon változtatja a térfogatát ($\Delta V \neq 0$), a belső energia megváltozása nem lesz egyenlő a rendszer által hő formájában felvett energiával ($\Delta U \neq q$), mivel a rendszeren térfogati munkát is végzünk ($W_{\text{térf}} \neq 0$).

$$dU = dq - pdV. \quad (8.7.)$$

Vagyis a rendszerrel közölt hő nagysága a következő alakban írható:

$$dq = dU + pdV. \quad (8.8.)$$

Ennek a problémának a kezelésére definiáljunk egy új állapotjelzőt, az entalpiát (H):

$$H = U + pV. \quad (8.9.)$$

ahol p a vizsgált rendszer nyomása, V a térfogata. Mivel az entalpiafüggvényt állapotjelzők segítségével definiáltuk, az entalpia is állapotjelző lesz, vagyis a megváltozása csak a rendszer kezdeti és végállapotától függ. Mivel az entalpiafüggvény megváltoztatható mind a rendszer belső energiájának, mind a nyomásának, mind a térfogatának a változtatásával, a rendszer entalpiaváltozása általában az alábbi formában írható fel:

$$dH = dU + pdV + Vdp. \quad (8.10.)$$

Ha azonban egy állandó nyomású rendszert vizsgálunk ($dp=0$), akkor a következő összefüggést kapjuk:

$$dH = dU + pdV. \quad (8.11.)$$

Összevetve az állandó nyomású rendszer entalpiaváltozására kapott kifejezést a nem állandó térfogatú rendszerrel közölt hőre kapott kifejezéssel, megállapíthatjuk, hogy amennyiben a rendszer hőfelvétele állandó nyomáson történik, akkor a felvett hő nagysága a rendszer entalpiaváltozásával egyenlő:

$$dH = dq_p. \quad (8.12.)$$

Ebben az esetben a q mellett álló p index arra utal, hogy állandó nyomású rendszert vizsgálunk.

A rendszer entalpiaváltozásának kísérleti meghatározásához ebben az esetben is azt használjuk fel, hogy a rendszerrel közölt hő arányos a rendszer hőmérséklet-változásával:

$$q_p \sim \Delta T. \quad (8.13.)$$

Ezek alapján, ha adott mennyiségű energiát közlünk egy állandó nyomású rendszerrel, és mérjük az előidézett hőmérséklet-változást, meghatározhatjuk a rendszer állandó nyomáson mért hőkapacitását (C_p), ami megadja, hogy mekkora energia szükséges a rendszer hőmérsékletének egy fokkal történő emeléséhez állandó külső nyomáson:

$$\frac{\Delta H}{\Delta T} = C_p. \quad (8.14.)$$

A rendszer állandó nyomáson mért hőkapacitásának ismeretében már meg tudjuk határozni a vizsgált rendszerben lejátszódó folyamatok által előidézett entalpiaváltozást a bekövetkező hőmérséklet-változás mérésének a segítségével:

$$\Delta H = C_p \Delta T. \quad (8.15.)$$

Amint a fenti definíciókból kiderül, a rendszer hőkapacitása a rendszer egységnyi hőmérséklet-változásához szükséges belső energia (ΔU , állandó V esetén C_v) vagy entalpiaváltozás (ΔH , állandó p esetén C_p) nagyságát adja meg. A hőkapacitás anyagi minőségtől és halmazállapottól való függésének megértéséhez az adott rendszer mikroszkopikus szerkezetét kell figyelembe vennünk. Amikor egy anyag hőt vesz fel, akkor az energia az atomok/molekulák translációs és egyéb belső rotációs, illetve vibrációs mozgására fordítódik. A legegyszerűbb példa az egyatomos ideális gázok (például nemesgázok) esete. Ebben az esetben a hő formájában felvett energia az atomok translációs energiájának növelésére fordítódik. Amint láttuk a kinetikus gázelmélet tárgyalása kapcsán, ez a rendszer hőmérsékletének emelkedését eredményezi. Azt is láttuk, hogy egy ideális egyatomos gáz belső energiája $U = 3/2 nRT$ formában írható, és figyelembe véve az ideális gáztörvényt ($pV = nRT$) könnyen megmutatható, hogy az ideális gáz entalpiája $H = U + pV = 5/2 nRT$. Így az egyatomos ideális gázok állandó térfogaton, illetve állandó nyomáson mért hőkapacitására az alábbi kifejezések adódnak:

$$C_V = \frac{3}{2} nR, \quad (8.16.)$$

és

$$C_p = \frac{5}{2} nR. \quad (8.17.)$$

A kétatomos ideális gáznál már bonyolultabb a helyzet, mert a molekulák translációs mozgását kísérő ütközések a molekulák rotációját és belső rezgési modulusait is befolyásolják (annál nagyobb mértékben, minél magasabb a hőmérséklet). Az energia ekvipartíció-tétele szerint a gázok kinetikus energiája minden egyes mozgási szabadsági fokra egyenletesen oszródik szét. Ezért magas hőmérsékleten a kétatomos ideális gázra a translációra jutó három szabadsági fok mellett megjelenik két szabadsági fok a forgással, illetve kettő a rezgésekkel kapcsolatban is. Így a hőkapacitásokra adódó kifejezések a következők lesznek:

$$C_V = \frac{7}{2} nR, \quad (8.18.)$$

illetve

$$C_p = \frac{9}{2} nR. \quad (8.19.)$$

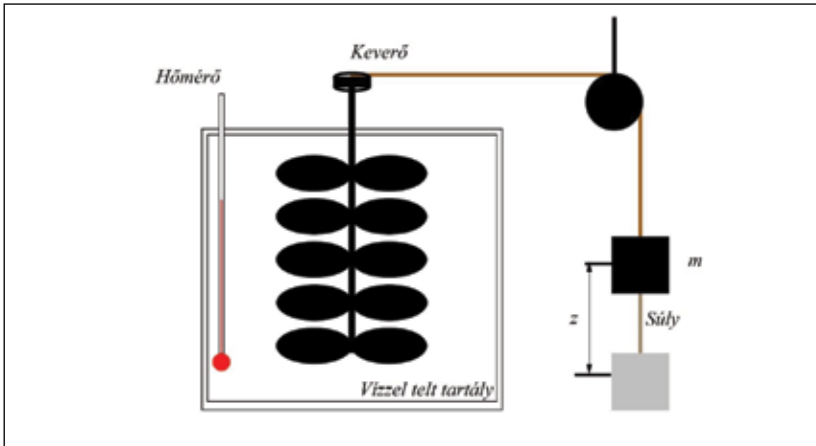
Egy másik szélsőséges eset a kristályos szilárd anyagok esete. Ekkor a rácsot felépítő atomok nem végeznek haladó mozgást és nem is foroghatnak, csak rezgési szabadsági fokok lehetségesek. Ezeknek a rezgéseknek a gerjesztésére fordítódik a hő formájában felvett energia és ezzel kapcsolatos a hőmérsékletük is. Ha az atomok közötti kötések rugókkal közelítjük, akkor bizonyos feltételek mellett megmutatható, hogy hat rezgési szabadsági foka van a rácsban történő rezgéseknek (Dulong–Petit törvény). Ezért a kristályos szilárd anyagok hőkapacitása az alábbi formában adható meg:

$$C_V = 3nR. \quad (8.20.)$$

Ez az összefüggés azonban a modellfeltevések korlátozott érvényessége miatt csak anyagonként más és más szűk hőmérséklet-tartományokban lesz igaz.

Kiegészítő tananyag: a munka és a hő ekvivalenciája

A termodinamika első főtétele szerint a hő és a munka a belső energia megváltozásának különböző, de egyenrangú típusai, így elvileg a hő és a munka egymásba is konvertálható. Ez szembement azzal a korábbi felfogással, miszerint a hő az a szilárd anyagok pórusain is áthatoló caloric nevű anyaghoz rendelhető, ami nem hozható létre és nem is szüntethető meg, mivel állandó mennyiségben létezik a világegyetemben. Joule ugyanakkor meg volt győződve, hogy a caloric nem létezik, és a hő és a munka szorosan kapcsolódik egymáshoz. Ezt végül egy nagyon szellemes kísérletben bizonyította. Ebben a kísérletben, ahogy azt a 13. ábra is szemlélteti, egy meghatározott tömegű tárgy süllyedését (a gravitációs potenciál megváltozását) egy zárt víztartályban lévő propellerlapátok megforgatására használta a vízben. Ez a folyamat a víz belső súrlódása révén hőmérséklet-emelkedést okozott, ami pontosan meghatározható volt a vízbe merített hőmérővel. Így a gravitációs tér által végzett munka mind mechanikai munkává (a propellerek forgatása), mind pedig hővé (a folyadék felmelegedése) át tudott alakulni a kísérletben.

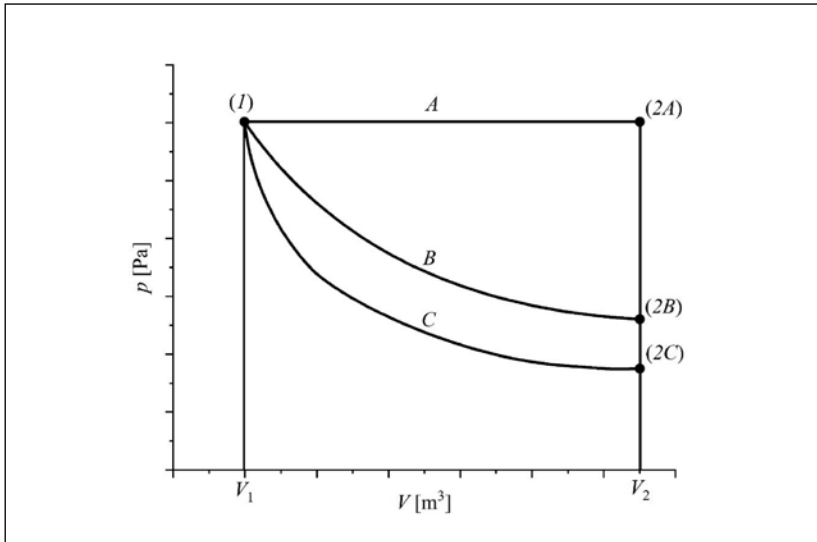


13. ábra A Joule által épített berendezés, amellyel szellemes módon sikerült bizonyítania, hogy a munka és a hő egymásba alakítható (bővebb magyarázatért lásd a főszöveget).

Feladatok I.

Feladat I-1.

Nevezd meg az ábrán az állandó nyomás, illetve állandó hőmérséklet esetén végzett munkát/utat:



14. ábra Feladat I-1.

Feladat I-2.

Mekkora a munkavégzés, ha egy állandó térfogatú gáz hőmérséklete duplájára nő?

Feladat I-3.

Mekkora munkavégzéssel jár egy gáz kiterjedése vákuumban?

Feladat I-4.

Egy állandó térfogatú rendszert elektromos fűtőszál segítségével fűtünk 3000 s-on keresztül. Mekkora a rendszer hőkapacitása, ha a fűtőszálon 12 V feszültség hatására 1 A áram folyik keresztül és a rendszer hőmérséklete 5.5 K-t változott?

Spontán folyamatok

Ha egy bögre forró teát letesszük az asztalra és ott hagyjuk, akkor egyáltalán nem lepődünk meg azon, hogy ha néhány órával később visszatérünk, akkor a tea már nem lesz forró, hanem nagyjából szobahőmérsékletűre hűlt. Mi történik ilyenkor? A korábban tárgyaltaknak megfelelően tudjuk, hogy ilyenkor a bögre tea belső energiája csökkent, viszont a szoba belső energiája ugyanannyival kellett, hogy nőjön a termodinamika első főtétele szerint. Ha ismerjük a bögre tea és a szoba hőkapacitását, valamint kezdeti hőmérsékletét, még azt is ki tudjuk számolni, hogy a tea lehűlésének következtében mennyivel melegszik fel a szoba.

Annál jobban meglepődnénk, ha egy nap azt tapasztalnánk, hogy az asztalon felejtett pohár víz egyszer csak forrni kezdene, anélkül, hogy azt melegítenénk. Pedig elvileg ez a folyamat nem mond ellent a termodinamika első főtételének; csak arra lenne szükség, hogy a szoba egy kicsit lehűljön és az energiáját átadja a pohár víznek.

Számos hasonló folyamatot elképzélhetünk, melyeknél valamiért teljesen egyértelmű valamennyiünk számára, hogy az egyik irányba végbemehet a folyamat, a megfordítottja azonban nem következik be. Ha egy váza leesik és összetörik, abban nincs semmi meglepő, de összetört vázák nem szoktak hirtelen összeállni. Ha egy kanál cukrot teszünk a teánkba, az feloldódik, de egy pohár megcukrozott tea alján nem jelenik meg egyszer csak a kristálycukor. És olyat sem hallott még senki, hogy ha megnyomjuk a szódás szifon karját, akkor ne a szódavíz jöjjön a pohárba, hanem a pohár aljára öntött szörp menne be a szódás szifonba.

Mindezek alapján megállapíthatjuk, hogy úgy tűnik, a világban spontán (külső beavatkozás, azaz energiaközlés nélkül) lejátszódó folyamatoknak van egy kitértetett iránya. Így adódik a kérdés, hogy vajon mi lehet ennek az oka, másrészt az is felvetődik, hogy meg tudjuk-e jósolni egy termodinamikai rendszerben spontán lejátszódó folyamatok irányát. Ezeket a kérdéseket egy eddig még nem tárgyalt termodinamikai mennyiség, az entrópia (S) segítségével tudjuk megválaszolni. Az alábbiakban először egy egyszerű példa, a gázok vákuumba történő kiterjedése segítségével szemléltetjük, hogy

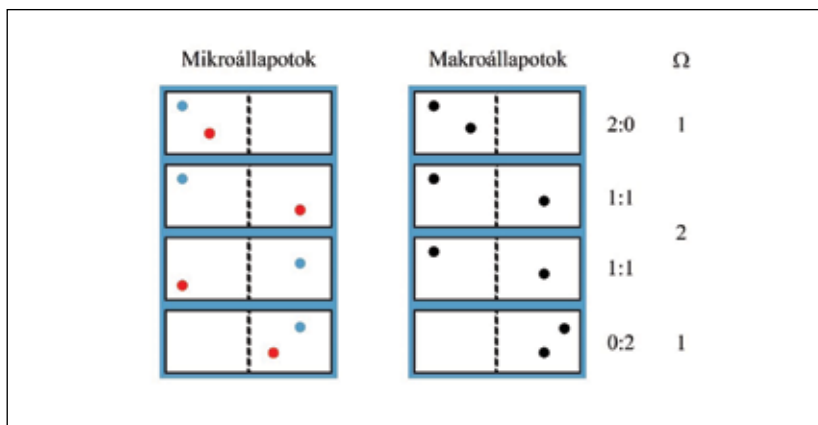
az entrópia hogyan kötődik az anyag molekuláris szintű szerkezetéhez, majd a korábban tárgyalt termodinamikai mennyiségek segítségével definiáljuk az entrópiafüggvényt. Végül az entrópia segítségével megfogalmazzuk annak a feltételét, hogy egy termodinamikai folyamat spontán lejátszódjon.

Az entrópia statisztikus definíciója

Tekintsünk egy állandó hőmérsékletű, adiabatikus rendszert, ami egy ideális gázt tartalmaz (gázkamra). Ebben elhelyezünk egy elmozdítható falat úgy, hogy a fal két részre ossza a kamrát, de kezdetben az ideális gáz molekulái mind a fal egyik oldalán vannak, a másik oldalon pedig vákuum van. Ha a falat eltávolítjuk, akkor a gáz spontán kitölti a teljes edényt (spontán kiterjed a vákuumban), ami nem jár munkavégzéssel, ahogy ezt láttuk a korábbiakban. Mivel adiabatikus a rendszer és állandó hőmérsékletű, így hőcsere sincs a rendszer és környezete, illetve a rendszer egyes részei között. A kinetikus gázelmélet alapján azt is láttuk, hogy a hőmérséklet megszabja az átlagos kinetikus energiát, tehát a gázcseccskék átlagos sebessége sem változik meg a kiterjedés során. Mi hajtja akkor ezt a folyamatot?

Ennek megértésére az egyszerűség kedvéért tegyük fel, hogy az edényben összesen két molekula található. Mivel a molekulákat nem tudjuk megkülönböztetni egymástól, ha időnként „*lefényképezzük*”, hogy hol helyezkednek el az edényben a fal eltávolítása után, akkor három állapotot különböztethetünk meg egymástól: mind a két molekula az edény bal oldalán található; egy-egy molekula van az edény mind a két oldalán; és végül mind a két molekula az edény jobb oldalán található (15. ábra). Ezeket az állapotait a rendszernek (a két molekulát tartalmazó gáztartálynak) a rendszer *makroállapotainak* hívjuk. A makroállapotok fontos jellemzője, hogy a különböző makroállapotokat fizikailag meg tudjuk különböztetni egymástól. Ugyanakkor feltehetjük a kérdést, hogy az egyes makroállapotok hányféleképpen valósulhatnak meg. Amikor mindkét molekula az edény jobb vagy a bal oldalán található, akkor nyilván csak egy-egy elrendezés lehetséges. Ha azonban mind a két oldalon van egy-egy molekula, akkor már két esetet különböztethetünk meg a molekulák szintjén. Vagy az egyik molekula (az ábrán jelöljük pirossal) van a jobb oldalon és a másik (a kézzel jelölt) a bal oldalon, vagy fordítva. A továbbiakban a molekuláknak egy olyan elrendeződését, amiben a molekulákat megkülönböztethetőnek tekintjük, a rendszer egy *mikroállapotának* hívjuk. Ezek alapján a három

makroállapot közül az egyikhez nem egy, hanem két különböző mikroállapot tartozik. Ezen a ponton két dolgot kell hangsúlyoznunk. Egyrészt azt, hogy míg a makroállapotok fizikailag megkülönböztethetők, addig az egy adott makroállapothoz tartozó mikroállapotok fizikailag megkülönböztethetetlenek. Másrészt fontos annak hangsúlyozása, hogy a rendszer mikroállapotainak valószínűsége azonos. Ez azt is jelenti, hogy mivel a két molekula egyenletes eloszlását két mikroállapot valósítja meg, ez a makroállapot kétszer olyan valószínű, mint az, hogy a két molekula a tartály valamelyik oldalában gyűljön össze. A továbbiakban egy adott makroállapot *termodinamikai valószínűségének* (Ω) a makroállapotot megvalósító mikroállapotok számát fogjuk hívni.



15. ábra Az entrópia statisztikus értelmezését segítő ábra. Termodinamikai valószínűsége (Ω) egy adott makroállapotot megvalósító mikroállapotok számát értjük. A mikroállapot vizsgálata esetében minden atomról tudjuk, hol található (az atomokat megkülönböztethetőnek tekintjük), míg a makroállapot leírásánál csak az atomok különböző elrendeződéseit (melyik oldalon hány van) tudjuk megkülönböztetni (az atomok nem megkülönböztethetőek).

Persze tudjuk, hogy egy gáztartály általában nem két molekulát tartalmaz, így nézzünk egy picit realisabb esetet, és tegyük fel, hogy a tartályban négy vagy tíz darab molekula található. A Feladatok II. fejezet 23. és 24. ábráján a négy és a tíz gáztomos rendszerek különböző makroállapotai láthatók és az egyes makroállapotokhoz tartozó mikroállapotok száma is meg van adva.

A fenti példák alapján úgy tűnik, hogy míg a szélsőséges molekulaeloszlásokhoz (a gázmolekulák a tartály egyik felében halmozódnak) tartozó makroállapotok mikroállapotainak a száma nem nő jelentősen a molekulák számának növekedésével, addig az egyenletes molekulaeloszláshoz tartozó makroállapotok mikroállapotainak száma a molekulák számának növekedésével drasztikusan nő. Ezért egy valódi gáztartály esetén, ami nagyon nagyszámú molekulát tartalmaz ($\sim N_A$), az atomok egyenlő (közel egyenlő) megoszlása a két oldal között sok-sok nagyságrenddel valószínűbb, mint az egyenlőtlen. A gáz kitágulása során olyan makroállapotok jönnek létre, melyekhez sokkal több mikroállapot tartozik, mint az eredeti összenyomott állapothoz, ezért sokkal valószínűbbek, így ezek valósulnak meg a tartályban. Egyensúlyban általában azt a makroállapotot fogjuk látni, melyhez a legtöbb mikroállapot tartozik, így azt, amelyik a legvalószínűbb.

Egy adott makroállapothoz tartozó mikroállapotok számának (a makroállapot termodinamikai valószínűségének) a segítségével definiálhatjuk a rendszer adott makroállapotának az entrópiáját (S):

$$S = k_B \cdot \ln(\Omega), \quad (10.1.)$$

ahol k_B a Boltzmann-állandó (1.38×10^{-23} J/K). Az entrópia fenti definícióját statisztikus fizikai definíciónak is hívjuk, mivel a rendszer molekuláris szintű viselkedésének statisztikai leírásán alapszik. Az entrópia statisztikus definíciója alapján az is megmutatható, hogy az entrópia egy *extenzív állapotjelző*.

Eszerint a több mikroállapottal (Ω) rendelkező (valószínűbb) makroállapot entrópiája nagyobb, így a gáz kiterjedése során a rendszer entrópiája nő. Ezt a megfigyelést fogalmazza meg általános formában a termodinamika II. főtétele:

Izolált rendszer entrópiája spontán folyamatok során nő ($\Delta S_{Tot} > 0$).

Korábban az izolált rendszereket úgy definiáltuk, hogy a rendszer és a környezete (ami gyakorlatilag az univerzumnak az általunk vizsgált rendszeren kívüli része) között sem anyag-, sem energiacsere nem lehetséges. Mivel ez egy a gyakorlatban nehezen megvalósítható

feltétel, a vizsgált termodinamikai rendszert (R) és a közvetlen környezetét (K) gyakran egy közös rendszernek ($R+K$) tekintjük, és ezt egy fallal választjuk el az univerzum további részétől. Így a vizsgált rendszer és környezete ($R'=R+K$) együtt már egy szigetelt (vagy más néven izolált) rendszernek tekinthető.

Korábban volt szó a reverzibilis és az irreverzibilis folyamatokról is. Irreverzibilisnek azokat a folyamatokat hívtuk, melyek iránya nem változtatható meg egy állapotjelző nagyságának infinitezimális megváltoztatásával. Mivel az ilyen folyamatok spontán lejátszódnak és kitüntetett iránnyal rendelkeznek, a második főtétel alapján megállapíthatjuk, hogy a szigetelt rendszerekben lejátszódó irreverzibilis folyamatok mindig a rendszer entrópiájának a növekedésével járnak:

$$\Delta S_{irrev.} > 0. \quad (10.2.)$$

Ezzel szemben a szigetelt rendszerekben lejátszódó reverzibilis folyamatok nem járnak a rendszer entrópiájának a növekedésével, ilyenkor legfeljebb a szigetelt rendszer egyik részéből egy másik részébe áramolhat az entrópia:

$$\Delta S_{rev.} = 0. \quad (10.3.)$$

Az entrópia termodinamikai definíciója

Bár az entrópia statisztikus definíciója sokat segít az entrópia mélyebb fizikai tartalmának a megértésében, a gyakorlatban nehezen használható módszert ad a kezünkbe egy valós termodinamikai rendszer entrópiájának a meghatározására. Ezért az alábbiakban az entrópiát mérhető fizikai mennyiségek segítségével is definiáljuk, ami lehetővé teszi, hogy a gyakorlatban könnyen nyomon követhessük egy vizsgált rendszer entrópiájának a változását.

Ha egy T hőmérsékletű rendszerrel (R) *reverzibilisen* infinitézimális dq_{rev} energiát közlünk hő formájában, a rendszer entrópiaváltozása:

$$dS_R = \frac{dq_{rev}}{T}. \quad (11.1.)$$

Ezek alapján, ha megállapítjuk mennyi hő szükséges egy makroszkopikus rendszer 1-es állapotból 2-es állapotba történő reverzibilis átviteléhez, akkor a két állapot entrópiakülönbségét (az egyes elemi lépésekben bekövetkező entrópiaváltozások összegeként) az alábbi összefüggés segítségével határozhatjuk meg:

$$\Delta S_R = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T}. \quad (11.2.)$$

Továbbá azt is meg lehet mutatni, hogy ha egy T hőmérsékletű rendszer (R) által *tetszőleges* (akár reverzibilis, akár irreverzibilis) úton leadott/felvett hő dq , akkor a *rendszer entrópiaváltozása*:

$$dS_R \geq \frac{dq}{T}. \quad (11.3.)$$

dq lehet negatív, így jelentheti a rendszer entrópiacsökkenését is.

Ezt az összefüggést *Clausius-egyenlőtlenségnek* hívják. A korábban adott definíciónak megfelelően az egyenlőség reverzibilis esetben igaz, amíg az egyenlőtlenség az irreverzibilis folyamatok esetén áll fenn.

- Ha a *rendszer szigetelt* ($dq = 0$), visszkapjuk a második főtételt ($dS_R = dS_{Tot} = 0$):

$$dS_{Tot} \geq 0. \quad (11.4.)$$

- Ha *adiabatikus* a folyamat, akkor nincs hőátadás a rendszer és a környezete között, így reverzibilis esetben entrópiaváltozás sincs. Adiabaticus rendszerekben entrópianövekedést csak a rendszerben lejátszódó irreverzibilis folyamatok okozhatnak.

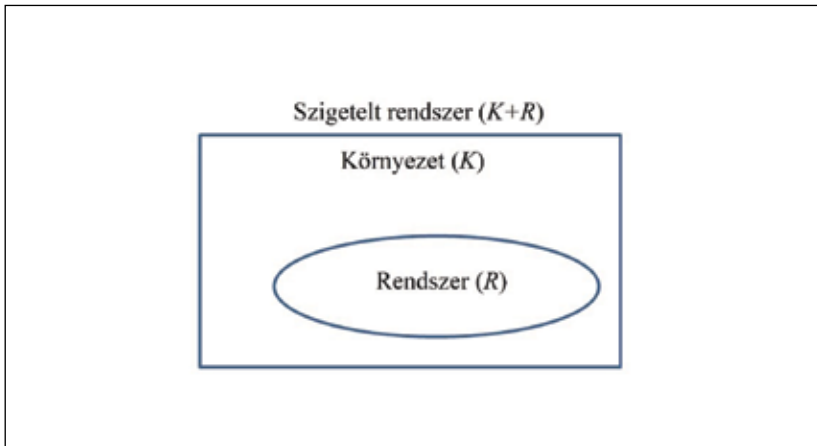
Néhány irreverzibilis folyamat entrópiaváltozása

Tekintsünk egy tetszőleges rendszert (R) és a környezetét (K). A rendszer és környezete együtt egy szigetelt (izolált) rendszert alkot ($K + R$).

Bármely a szigetelt rendszerben ($R + K$) lejátszódó spontán folyamatra igaz, hogy közben a szigetelt rendszer entrópiája nő. Mivel a szigetelt rendszer entrópiaváltozása a vizsgált rendszer entrópiaváltozásának és a környezet entrópiaváltozásának az összege, a spontán folyamat során bekövetkező entrópiaváltozás az alábbi alakban írható:

$$dS_{R+K} = dS_R + dS_K > 0. \quad (12.1.)$$

Az alábbiakban megvizsgáljuk, hogy néhány jól ismert spontán (irreverzibilis) folyamat során milyen entrópiaváltozás következik be.



16. ábra Egy tetszőleges termodinamikai rendszer sematikus ábrázolása. A termodinamikai rendszer magában foglalja a rendszert (R) és a környezetét (K), illetve az őket elválasztó falat. A rendszer és környezete együtt ($R+K$) egy szigetelt (izolált) rendszert alkot.

Gázok spontán kiterjedése

Mint az entrópia statisztikus definíciója kapcsán tárgyaltuk, a gázok kiterjedése vákuumba egy spontán (*irreverzibilis*) folyamat, következésképpen ebben az esetben a Clausius-egyenlőtlenség a következő formában írható fel:

$$dS_R > \frac{dq}{T}, \quad (13.1.)$$

ahol dq a gáz kiterjedése során a rendszer (a gáz) által felvett hő. Attól függően, hogy a gáz kiterjedése milyen körülmények között következik be, több különböző esetet tudunk megkülönböztetni a folyamat leírása során:

- Gázok *adiabatikus kiterjedése*: ebben az esetben nem történik hőátadás a rendszer és a környezete között ($dq = 0$), így a Clausius-egyenlőtlenség alapján:

$$dS_R > 0, \quad (13.2.)$$

vagyis a gáz kiterjedése a rendszer entrópiánövekedésével jár.

$$dS_K \geq 0, \quad (13.3.)$$

a környezet entrópiája akkor nőhet, ha lejátszódnak benne irreverzibilis folyamatok a rendszer (a gáz) kiterjedése során.

$$dS_{R+K} = dS_R + dS_K > 0, \quad (13.4.)$$

vagyis a szigetelt rendszer entrópiája a II. főtételnek megfelelően nő.

- *Ideális gázok izoterm spontán kiterjedése*: Az I. főtétel szerint egy rendszer belsőenergia-változása:

$$dU = dq + dw. \quad (13.5.)$$

Mivel egy ideális gáz belső energiája csak a hőmérsékletétől függ, a gáz izoterm kiterjedése esetén nem következik be belsőenergiaváltozás:

$$dU = dq + dw = 0. \quad (13.6.)$$

Az egyenlet átrendezésével adódik, hogy egy ideális gáz kitágulása során a rendszer által felvett hő megegyezik a rendszeren végzett munka nagyságával, de ellentétes előjelű (pl. ha a rendszer hőt vesz fel, akkor közben munkát végez a környezetén):

$$dq = -dw. \quad (13.7.)$$

Mivel az *entrópia állapotfüggvény*, ha az ideális gáz (a rendszer) kiterjed, azaz a térfogata V_1 -ről V_2 -re változik, akkor a rendszer entrópiaváltozása a kiterjedés módjától (reverzibilis/irreverzibilis) függetlenül csak a kezdeti és a végállapottól függ, ezért az alábbi formában írható:

$$\Delta S_R = \int_{V_1}^{V_2} \frac{dq_{rev}}{T}. \quad (13.8.)$$

Mivel a vizsgált folyamat során a hőmérséklet állandó, ezért a fenti egyenletben a hőmérséklet kiemelhető az integrál jel elé:

$$\Delta S_R = \frac{1}{T} \int_{V_1}^{V_2} dq_{rev} = \frac{q_{rev}}{T}. \quad (13.9.)$$

Korábban megmutattuk, hogy egy ideális gáz reverzibilis kiterjedése során a rendszer által felvett hő az alábbi formában írható:

$$q_{rev} = nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right). \quad (13.10.)$$

Ezt az összefüggést behelyettesítve az entrópiaváltozásra kapott egyenletbe, az ideális gáz izoterm kiterjedését kísérő entrópiaváltozásra az alábbi kifejezés adódik:

$$\Delta S_R = nR \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right), \quad (13.11.)$$

mivel $V_2 > V_1$, a kiterjedés során a gáz entrópiája nő.

Ha a gáz reverzibilisen terjed ki a rendszerrel termikus és mechanikai egyensúlyban lévő környezettel szemben, akkor a második főtétel szerint:

$$\Delta S_{Tot} = \Delta S_R + \Delta S_K = 0. \quad (13.12.)$$

Mivel a rendszer entrópiaváltozását már tudjuk, a környezet entrópiaváltozására a következő kifejezés adódik:

$$\Delta S_K = -nR \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right). \quad (13.13.)$$

Ezzel szemben, ha a gáz irreverzibilisen terjed ki vákuumba, akkor figyelembe véve, hogy a vákuumba kiterjedő gáz esetén nem történik térfogati munka és ideális gáz izoterm kiterjedése esetén nem következik be belsőenergia-változás, a rendszerrel közölt hő nagysága:

$$dq = -dw = 0. \quad (13.14.)$$

Így a Clausius-egyenlőtlenség felhasználásával:

$$dS_R > \frac{dq}{T} = 0. \quad (13.15.)$$

Másrészt $dS_K = 0$, mivel a környezet sem vesz fel hőt a gáz kiterjedése során. Így a szigetelt rendszer ($R + K$) entrópiaváltozása:

$$dS_{R+K} = dS_R + dS_K > 0. \quad (13.16.)$$

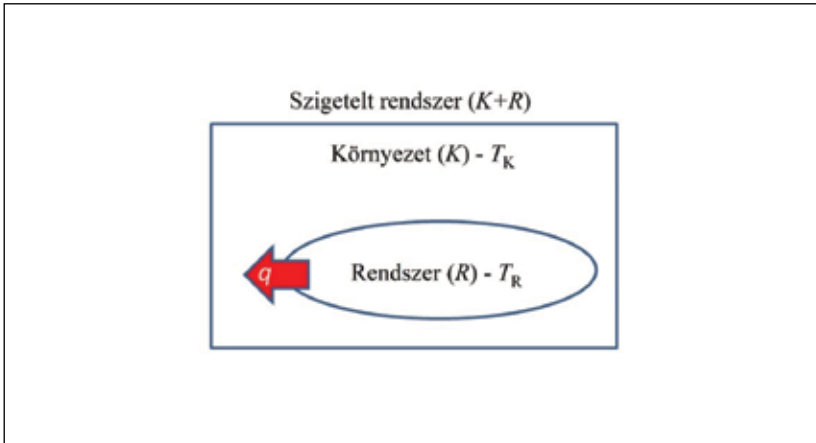
Ez megfelel a második főtételnek, mivel a gáz spontán kiterjedése során a szigetelt rendszer entrópiája tényleg nő.

Spontán lehűlés

Tekintsünk egy T_R hőmérsékletű rendszert és a T_K hőmérsékletű környezetét. Legyen a rendszer hőmérséklete nagyobb, mint a környezetének a hőmérséklete ($T_R > T_K$). Ebben az esetben a vizsgált rendszer és a környezete által alkotott szigetelt rendszer entrópia-változása a lehűlés során az alábbi formában írható:

$$dS_{R+K} = dS_R + dS_K = \frac{dq_R}{T_R} + \frac{dq_K}{T_K} > 0. \quad (14.1.)$$

Vegyük észre, hogy mivel a vizsgált rendszer lehűlése spontán folyamat, ezért a lehűlés során a szigetelt rendszer (R + K) entrópiája nő.



17. ábra Hőátadásra képes termodinamikai rendszer sematikus ábrázolása. A termodinamikai rendszert továbbra is a rendszer (R) és környezete (K) építi fel. A teljes rendszer (R+K) továbbra is szigetelt (izolált) rendszerként viselkedik. A termodinamikai rendszer viselkedését ugyanakkor nagyjában meghatározzák az R-t és K-t elválasztó fal tulajdonságai. Ebben az esetben a fal megengedi a hőátadást. Amennyiben $T_R > T_K$, úgy a hőátadás a rendszer irányából a környezet irányába megy végbe.

Mivel $T_R > T_K$, a rendszer hőt ad le ($q_R < 0$), amit a rendszer környezete vesz fel:

$$q_R = -q_K < 0. \quad (14.2.)$$

Vezessük be a $q_R = -q_K = q$ jelölést. Ennek felhasználásával a szigetelt rendszer entrópiaváltozása a vizsgált rendszer spontán lehűlése során az alábbi formában adható meg:

$$dS_{R+K} = dS_R + dS_K = \frac{q}{T_R} - \frac{q}{T_K} = q \left(\frac{1}{T_R} - \frac{1}{T_K} \right) > 0. \quad (14.3.)$$

Egy rendszer entrópiaváltozásának meghatározása a rendszer melegítése során

Mivel az entrópia állapotfüggvény, a rendszer entrópiájának változását egyértelműen meghatározza a rendszer kezdeti és végállapota. A két állapot entrópiájának a különbségét a rendszer reverzibilis melegítése során közölt hő nagyságából lehet meghatározni:

$$\Delta S_R = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq_{rev}}{T}. \quad (15.1.)$$

A rendszer hőkapacitásának definícióját felhasználva:

$$dq_{rev} = C_p dT, \quad (15.2.)$$

illetve

$$dq_{rev} = C_V dT, \quad \text{ha } V = \text{konst.} \quad (15.3.)$$

Így a rendszer állandó nyomáson végzett melegítése során bekövetkező entrópiaváltozás nagysága:

$$\Delta S_{R,p} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right). \quad (15.4.)$$

Míg az állandó térfogatú rendszer melegítése során bekövetkező entrópiaváltozás nagysága:

$$\Delta S_{R,V} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} = C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right). \quad (15.5.)$$

Fázisátalakulások során bekövetkező entrópiaváltozás meghatározása

A fázisátalakulás során (olvadás, forrás...) a rendszer és környezete állandó hőmérsékleten (T_f) és nyomáson egyensúlyban van. Ez azt jelenti, hogy a fázisátalakulás reverzibilis folyamat. Mivel a fázisátalakulásokat mindig a fázisátalakulásra jellemző energia-változás, a fázisátalakulási hő ($q = \Delta H_f$, pl. olvadáshő, forráshő) kíséri, így a Clausius-egyenletet az alábbi formában írhatjuk fel és használhatjuk a fázisátalakulást kísérő entrópiaváltozás meghatározására:

$$\Delta S_R = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dq_{rev} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H_f}{T_f}. \quad (16.1.)$$

Hőerőgépek hatásfoka

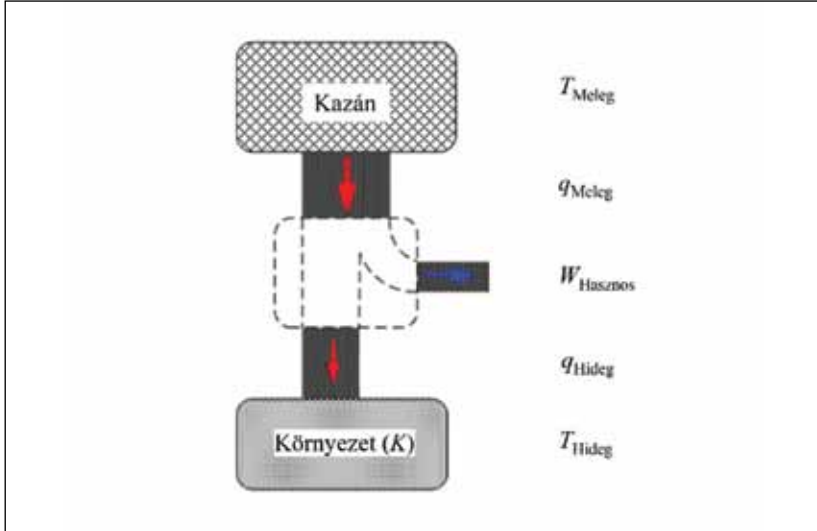
A XVIII. század végén az ipari forradalom elindítója a széntüzelésű gőzgépek megjelenése volt. A gőzgépek lehetővé tették a gyárakban a gépesítést és a korábbiaknál sokkal hatékonyabb és gyorsabb közlekedési eszközök kifejlesztését. A gőzgépek az ún. hőerőgépek első képviselői voltak. A hőerőgépek segítségével a hőenergia mechanikai munkává alakítható át. Bár ma már nem jellemző a gőzgépek használata, a hőerőgépek napjainkban is meghatározó szerepet töltenek be a hétköznapi életben. Ilyen hőerőgépek a belsőégésű motorok, a gázturbinák vagy a sugárhajtóművek.

A *hőerőgép* egy meleg hőtartály által egy hideg hőtartálynak (a környezetnek) leadott hőt (q_{Meleg}) munkává alakító berendezés. A hőerőgépek egyik legfontosabb jellemzője, hogy a meleg hőtartály által leadott hő mekkora részét képesek munkává alakítani. Így felvetődik a kérdés, hogy van-e elvi korlátja a leadott hő munkává alakításának, vagy a hőerőgépek tökéletesítésével elvileg a leadott hő teljes egészében munkává alakítható? Ennek a kérdésnek az eldöntésére tegyük fel, hogy a meleg hőtartály által leadott hő (q_{Meleg}) egy részét a hőerőgép munkává (w) alakítja, míg a fennmaradó részét a környezet veszi fel hő formájában (q_{Hideg}). Ezek után vizsgáljuk meg, hogy a termodinamika törvényei a leadott hő milyen mértékű átalakítását engedik munkává.

Ahhoz, hogy egy gép számunkra munkát termeljen, magától kell működnie, vagyis a gépben spontán folyamatoknak kell lejátszódnia, miközben biztosítjuk a kazán (T_{Meleg}) és a környezet (T_{Hideg}) hőmérsékletét. A termodinamika II. főtétele szerint ez akkor lehetséges, ha a hőerőgépet tartalmazó szigetelt rendszer teljes entrópiaváltozása a folyamat során pozitív. A Clausius-egyenlőtlenség szerint a rendszer entrópiaváltozását a rendszer által felvett hő nagyságából lehet meghatározni. Egy hőerőgép működése során két hőközlési folyamat játszódik le. Egyrészt a meleg hőtartály (pl. a kazán) lead q_{Meleg} hőt, másrészt a hideg hőtartály (a környezet) felvesz q_{Hideg} hőt. Így a hőerőgép működése során bekövetkező entrópiaváltozás a meleg hőtartály entrópiaváltozásának és a környezet entrópiaváltozásának az összege:

$$\Delta S_{TOT} = \Delta S_R + \Delta S_K > 0. \quad (17.1.)$$

$$dS_{TOT} = dS_{Hideg} + dS_{Meleg} = \frac{q_{Hideg}}{T_{Hideg}} + \frac{q_{Meleg}}{T_{Meleg}} > 0. \quad (17.2.)$$



18. ábra A hőerőgép sematikus ábrázolása. A hőerőgép tulajdonképpen nem más, mint egy meleg hőtartály (kazán, hőmérséklete: T_{Meleg}) által egy hideg hőtartálynak (ebben az esetben ez a környezet) (K) leadott hőt munkává ($W_{Hasznos}$) alakító berendezés.

Mivel a meleg hőtartály leadja a hőt $q_{Meleg} < 0$, amit az alábbi formában tudunk egyértelműen felírni:

$$q_{Meleg} = -|q_{Hideg}|. \quad (17.3.)$$

Másrészt a környezet (a hideg hőtartály) felveszi a hőt, azaz $q_{Hideg} > 0$, ami az alábbi formában fejezhető ki:

$$q_{Hideg} = |q_{Hideg}|. \quad (17.4.)$$

Ezek alapján a hőerőgép működése során bekövetkező entrópiaváltozás:

$$dS_{Tot} = \frac{|q_{Hideg}|}{T_{Hideg}} - \frac{|q_{Meleg}|}{T_{Meleg}} > 0. \quad (17.5.)$$

Ennek az egyenletnek az átrendezésével a következő kifejezést kapjuk:

$$\frac{|q_{Hiddeg}|}{T_{Hiddeg}} > \frac{|q_{Meleg}|}{T_{Meleg}}, \quad (17.6.)$$

$$|q_{Hiddeg}| > |q_{Meleg}| \frac{T_{Hiddeg}}{T_{Meleg}}. \quad (17.7.)$$

Figyelembe véve az energiamegmaradás törvényét, a hőerőgépet által végzett munka a meleg hőtartály által leadott hő és a környezet által felvett hő különbségével egyenlő:

$$w = |q_{Meleg}| - |q_{Hiddeg}|. \quad (17.8.)$$

Behelyettesítve a hideg hőtartály által felvett hőre kapott kifejezést, a hőerőgép által végzett munka nagysága:

$$w = |q_{Meleg}| - |q_{Meleg}| \frac{T_{Hiddeg}}{T_{Meleg}}, \quad (17.9.)$$

$$w = |q_{Meleg}| \left(1 - \frac{T_{Hiddeg}}{T_{Meleg}}\right). \quad (17.10.)$$

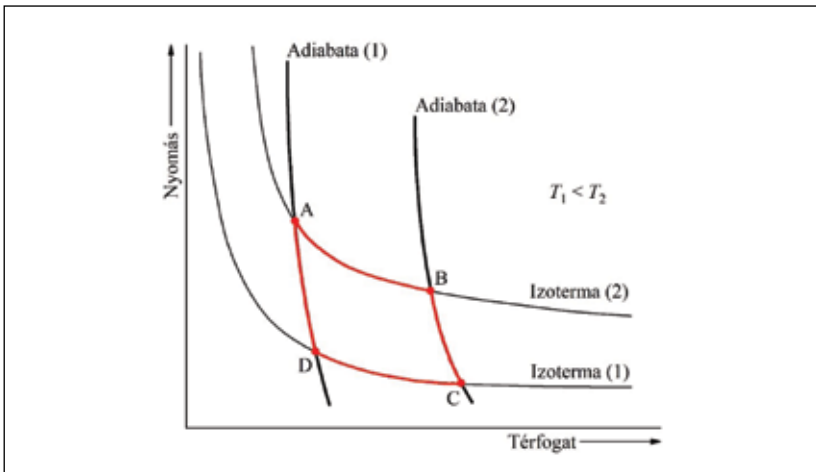
Figyelembe véve, hogy egy folyamat hatásfoka a hasznos munkának (w) és az összes befektetett energiának a hányadosa (ami a hőerőgépek esetén a meleg hőtartály által leadott hővel egyenlő), egy hőerőgép hatásfokára a következő kifejezést kapjuk:

$$\eta = \frac{|w|}{|q_{Meleg}|} = 1 - \frac{T_{Hiddeg}}{T_{Meleg}}. \quad (17.11.)$$

Vegyük észre, hogy az eredmény a második főtételből következik, vagyis nem használtuk ki a hőerőgép semmilyen tulajdonságát. Következésképpen a kapott kifejezés azt mutatja, hogy egy hőerőgép, annak konstrukciójától függetlenül, nem végezhet több munkát, mint amit a fenti összefüggés megenged, és ezt az elvi korlátot a meleg hőtartály és a környezet hőmérséklete határozza meg. Minél nagyobb a hőtartály és minél kisebb a környezet hőmérséklete, annál nagyobb hatásfokú hőerőgép készíthető.

Carnot-ciklus

A fenti összefüggést először Carnot vezette le egy tökéletes gáz tartalmazó hőerőgép esetére. Gondolatmenetének alapja az volt, hogy egy folytonosan működő gép kialakításának a feltétele, hogy folyamatosan ismétlődő körfolyamatban alakítsa át a meleg hőtartály energiáját munkává. A Carnot által vizsgált körfolyamat négy lépésből állt:



19. ábra Egy tökéletes gáz Carnot-ciklusa. A folyamat során valamennyi lépés reverzibilis (részletes magyarázatért lásd a főszöveget).

- 1. szakasz: A és B állapotok között izoterm tágulás játszódik le, ami során q_1 hőt ad le a rendszer és w_1 munkát végez.
- 2. szakasz: B és C állapotok között adiabatikus tágulás játszódik le, ami során hőcsere nem történik, így $q_2 = 0$, w_2 munkavégzés mellett.
- 3. szakasz: C és D állapotok között izoterm összenyomás játszódik le, ami során q_3 hőt vesz fel a rendszer és w_3 munkát végez a környezet.
- 4. szakasz: D és A állapotok között adiabatikus összenyomás játszódik le, ami során hőcsere nem történik ($q_4 = 0$), miközben w_4 munkát végez a környezet a rendszeren.

A folyamat hatásfoka az egyes lépésekben végzett munkák összegének és az egyes lépésekben lejátszódó hőközlések összegének a hányadosa, amiről megmutatható, hogy ugyanazt az eredményt adja, mint a korábbi általános gondolatmenetünk:

$$\eta = \frac{\Sigma w}{\Sigma q} = 1 - \frac{\tau_1}{\tau_2}. \quad (18.1.)$$

A hőszivattyúk

Amint azt láttuk, a hőerőgépek képesek egy meleg hőtartály hő formájában leadott belső energiájának egy részét munkává alakítani, miközben a leadott hő fennmaradó részét egy hideg hőtartály (jellemzően a környezet) veszi fel. Azonban előfordulhat, hogy nem a melegebb helyről szeretnénk energiát juttatni a hidegebb helyre, hanem fordítva a hidegebb rendszerből szeretnénk energiát átvinni egy melegebb helyre, hogy a hidegebb rendszert még jobban lehűtsük (ld. hűtőgép), vagy a melegebb rendszert még jobban felmelegítsük (ld. hőszivattyú). Azonban ebben az esetben is adódik a kérdés, hogy milyen termodinamikai korlátai vannak ezeknek a folyamatoknak.

A hőerőgépeknél tárgyaltaknak megfelelően a folyamat során bekövetkező entrópiaváltozást most is a következő alakban írhatjuk fel:

$$dS_{Tot} = dS_{Hideg} + dS_{Meleg} = \frac{q_{Hideg}}{T_{Hideg}} + \frac{q_{Meleg}}{T_{Meleg}}. \quad (19.1.)$$

Ugyanakkor most az energiát a meleg hőtartály veszi fel ($q_{Meleg} > 0$, így $q_{Meleg} = |q_{Meleg}| = |q|$). Másrészt a hideg hőtartály adja le az energiát ($q_{Hideg} < 0$, azaz $q_{Hideg} = -|q_{Hideg}| = -|q|$). Ezek alapján a folyamat entrópiaváltozása:

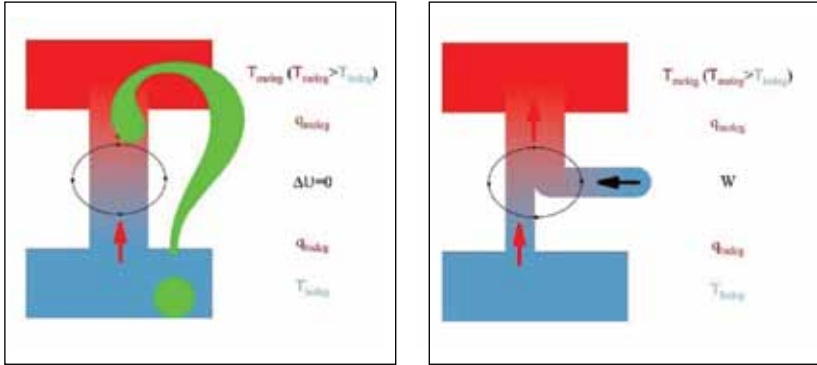
$$dS_{Tot} = -\frac{|q|}{T_{Hideg}} + \frac{|q|}{T_{Meleg}} = |q| \left(\frac{1}{T_{Meleg}} - \frac{1}{T_{Hideg}} \right). \quad (19.2.)$$

A kapott egyenlet alapján, mivel $(1/T_{Meleg}) < (1/T_{Hideg})$, $dS_{Tot} < 0$, vagyis ilyen esetekben a folyamat a szigetelt rendszer entrópiájának csökkenésével járna, következésképpen ellentmond a termodinamika II. főtételének. A gyakorlatban ez azt jelenti, hogy spontán folyamatok révén energia (hő) nem áramolhat egy hidegebb helyről a melegebb helyre.

Ugyanakkor tudjuk, hogy egy ideje már léteznek hűtőgépek, így adódik a kérdés, hogy ez hogyan lehetséges. A megoldást az adja, hogy a hűtőgépekben az energia nem spontán áramlik a hidegebb helyről a melegebb helyre, hanem munkavégzés hatására. Így a me-

legebb hőtartály által felvett energia a hidegebb hőtartály által leadott energiának és a hűtőgép által végzett munkának az összege:

$$q_{Meleg} > 0; q_{Meleg} = |q_{Hideg}| + |w|. \quad (19.3.)$$



20. ábra Hűtőgépek/hőszivattyúk működési elvét bemutató ábra. Vajon lehetséges-e spontán folyamat során, hogy a hó a hidegebb tartályból a melegebb tartályba áramoljon? Amennyiben nem lehetséges, úgy munkavégzéssel lehetséges-e ennek a folyamatnak a megvalósítása? (A válaszért lásd a főszöveget.)

Ezek alapján a folyamat entrópiaváltozása:

$$dS_{Tot} = -\frac{|q_{Hideg}|}{T_{Hideg}} + \frac{|q_{Hideg}| + |w|}{T_{Meleg}} = |q_{Hideg}| \left(\frac{|w|}{T_{Meleg}} - \frac{1}{T_{Hideg}} \right) = 0. \quad (19.4.)$$

Ahhoz, hogy a folyamat lehetővé váljon, vagyis a hidegebb helyről energiát tudjunk juttatni a melegebb helyre, annyi munkát kell végezni, hogy az entrópiamérleg pozitívvá váljon.

Spontán folyamatok iránya nem izolált rendszerekben

Amint a korábbiakban láttuk, a II. főtétel lehetővé teszi, hogy egy izolált rendszer entrópiaváltozásának alapján megjósoljuk a rendszerben spontán lejátszódó folyamatok irányát. A gyakorlatban azonban általában nem izolált rendszerekkel van dolgunk. Sokkal gyakoribb, hogy például egy zárt reaktorban (állandó térfogaton), vagy egy nyitott edényben (állandó nyomáson) lejátszódó folyamat irányát szeretnénk megjósolni. Erre vonatkozóan a II. főtétel a korábban megfogalmazott formájában nem ad közvetlen iránymutatást. Ennek a problémának a feloldására először definiálunk két új termodinamikai függvényt (a szabadenergiát és a szabadentalpiát), majd megmutatjuk, hogy ezek segítségével már megjósolható az állandó térfogaton, illetve állandó nyomáson lejátszódó folyamatok iránya is.

Szabadenergia (Helmholtz-függvény)

$$A(T, V, n_i) = U(T, V, n_i) - TS(T, V, n_i). \quad (20.1.)$$

Szabadentalpia (Gibbs-függvény):

$$G(T, p, n_i) = U(T, p, n_i) - TS(T, p, n_i). \quad (20.2.)$$

A fenti egyenletekkel definiált termodinamikai függvények független változóit (melyek nagyságát szabadon tudjuk változtatni a vizsgált rendszerben) a zárójelben megadott mennyiségek jelzik. Mindkét újonnan definiált termodinamikai függvény extenzív állapotjelző (a rendszert alkotó komponensek anyagmennyiségétől is $\{n_i\}$ függenek).

A fenti definíció alapján egy rendszer *szabadenergiáját* úgy tudjuk megváltoztatni, ha megváltoztatjuk a rendszer belső energiáját (dU), vagy a TS szorzatot. Utóbbit viszont vagy a rendszer entrópiájának (dS), vagy a hőmérsékletének (dT) változtatásával lehet megváltoztatni. Így a rendszer szabadenergiájának teljes megváltozása az alábbi formában írható fel:

$$dA = dU - TdS - SdT. \quad (20.3.)$$

Ugyanakkor az I. főtétele alapján tudjuk, hogy:

$$dU = dq + dW. \quad (20.4.)$$

ezért a rendszer szabadenergiájának a változása az alábbi formában írható:

$$dA = dq + dW - TdS - SdT. \quad (20.5.)$$

A Clausius-egyenlőtlenség szerint spontán folyamatban $dS \geq dq/T$, így $dq \leq TdS$. Másrészt a térfogati munka a rendszer nyomása és térfogatváltozása alapján számítható: $dW = -pdV$. Mindezek figyelembevételével a rendszer szabadenergia-változása:

$$dA \leq TdS - pdV - TdS - SdT, \quad (20.6.)$$

$$dA \leq -pdV - SdT. \quad (20.7.)$$

Amennyiben a rendszer térfogata és hőmérséklete állandó ($dV = 0$ és $dT = 0$), a rendszer szabadenergia-változása az alábbi formában írható:

$$dA \leq 0 \quad (T, V = \text{konst.}). \quad (20.8.)$$

Ez azt jelenti, hogy állandó térfogatú és állandó hőmérsékletű rendszerekben spontán folyamatok során a rendszer szabadenergiájának csökkennie kell, vagyis egy folyamat addig mehet végbe, amíg a rendszer szabadenergiája minimálissá nem válik. Az egyenlőségjel a rendszerben lejátszódó reverzibilis folyamatok esetén érvényes.

Hasonlóan vizsgálhatjuk a szabadentalpia-függvény szerepét is. A fenti definíció alapján egy rendszer szabadentalpiáját úgy tudjuk megváltoztatni, ha megváltoztatjuk a rendszer entalpiáját (dH), vagy a TS szorzatot, ami viszont a rendszer entrópiájának (dS), vagy a hőmérsékletének (dT) változtatásával lehet megváltoztatni. Így a rend-

szer szabadentalpiájának teljes megváltozása az alábbi formában írható fel:

$$dG = dH - TdS - SdT. \quad (20.9.)$$

Felhasználva, hogy az entalpiafüggvényt az alábbi egyenlettel definiáltuk:

$$H = U + pV. \quad (20.10.)$$

A rendszer entalpiaváltozása az alábbi formában írható:

$$dH = dU + pdV + Vdp. \quad (20.11.)$$

Ezt behelyettesítve a szabadentalpia-változás egyenletébe:

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT. \quad (20.12.)$$

Ugyanakkor az I. főtétele alapján tudjuk, hogy:

$$dU = dq + dW. \quad (20.13.)$$

ezért a rendszer szabadenergiájának a változása az alábbi formában írható:

$$dG = dq + dW + pdV + Vdp - TdS - SdT. \quad (20.14.)$$

A Clausius-egyenlőtlenség szerint spontán folyamatban $dS \geq dq/T$, így $dq \leq TdS$. Másrészt a térfogati munka a rendszer nyomása és térfogatváltozása alapján számítható: $dW = -pdV$. Mindezek figyelembevételével a rendszer szabadenergia-változása:

$$dG \leq TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT, \quad (20.15.)$$

$$dG \leq Vdp - SdT. \quad (20.16.)$$

Amennyiben a rendszer nyomása és hőmérséklete állandó ($dp = 0$ és $dT = 0$), a rendszer szabadentalpiájának a változása az alábbi formában írható:

$$dG \leq 0 \quad (T, p = \text{konst.}). \quad (20.17.)$$

Ez azt jelenti, hogy állandó nyomású és állandó hőmérsékletű rendszerekben spontán folyamatok során a rendszer szabadentalpiájának csökkennie kell, vagyis egy folyamat addig mehet végbe, amíg a rendszer szabadentalpiája minimálissá nem válik. Az egyenlőségjel a rendszerben lejátszódó reverzibilis folyamatok esetén érvényes.

A moláris szabadentalpia

Tekintsünk egy egykomponensű rendszert. Mivel a szabadentalpia egy extenzív állapotjelző, a rendszer szabadentalpiája arányos a rendszer alkotó anyag mennyiségével (n):

$$G(T, p, n) \sim n. \quad (21.1.)$$

Ezek szerint definiálhatjuk egy egykomponensű rendszer moláris szabadenergiáját, ami már a rendszer méretétől független mennyiség lesz:

$$G_m(T, p) = \frac{G(T, p, n)}{n}. \quad (21.2.)$$

A moláris szabadentalpia segítségével a rendszer szabadentalpiája nyilván felírható a következő alakban is:

$$G(T, p, n) = n \cdot G_m(T, p). \quad (21.3.)$$

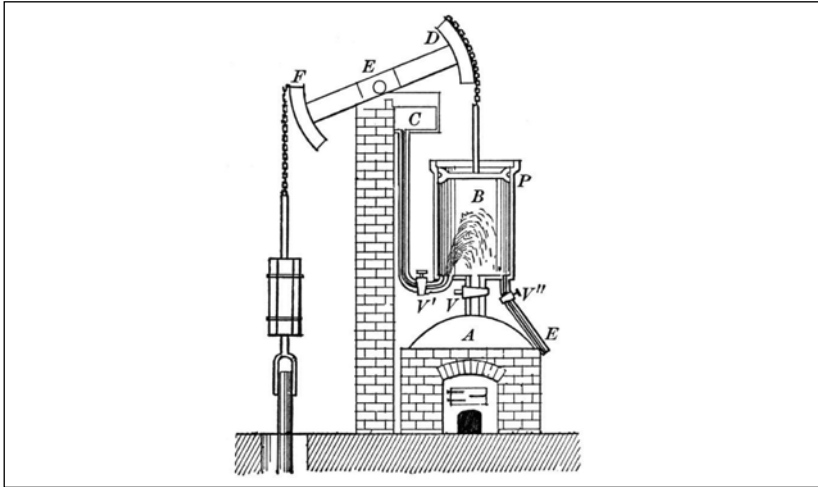
Hasonlóan definiálható egy egykomponensű rendszer moláris szabadenergiája is, és írható fel a rendszer szabadenergiája:

$$A_m(T, V) = \frac{A(T, V, n)}{n}, \quad (21.4.)$$

$$A(T, V, n) = n \cdot A_m(T, V). \quad (21.5.)$$

Kiegészítő tananyag: hőerőgépek

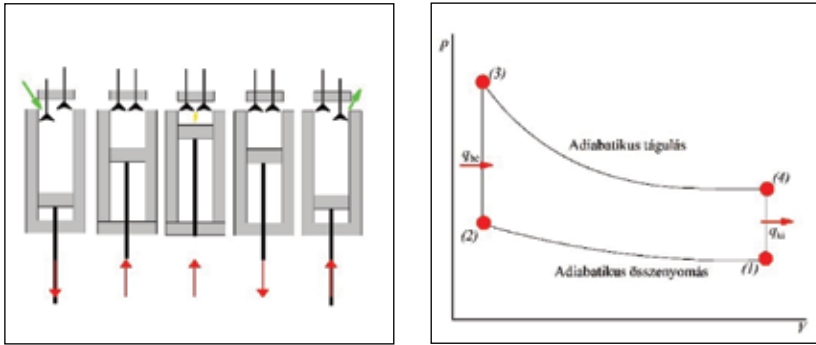
A hőt munkavégzésre már az ókorban is használták, de kereskedelmi forgalomban is elérhető hőerőgépet először Thomas Newcomen alkotott. Ez egy úgynevezett gőzgép, ami a vízgőzt használja fel munkavégzésre.



21. ábra A Newcomen által tervezett hőerőgép sematikus ábrázolása (Forrás: Newton Henry Black, Harvey Nathaniel Davis - *Newcomen engine from Practical physics for secondary schools*. *Fundamental principles and applications to daily life*, by Newton Henry Black and Harvey Nathaniel Davis, publ. 1913; Macmillan and Company, p. 219)

Ahogy az a 21. ábrán látható, a Newcomen alkotta gőzgépben a felhevített vízgőz nagy nyomását használják egy dugattyú mozgására, amely visszafelé mozgásakor nem érintkezik a gőzzel. Ezt fejlesztette tovább James Watt oly módon, hogy az elhasznált gőz külön tartályba kondenzálódott, ami jelentősen javította a gőzgép hatásfokát a korábban tárgyaltakkal összehangban. Ez a fejlesztés „gőzerővel” járult hozzá az ipari forradalom kialakulásához és elterjedéséhez. A napjainkban már elavultnak számító gőzmozdonyok tették lehetővé az áruk tömeges szállítását és a globális kereskedelem, illetve turizmus kialakulását is. A gőzmozdony esetében a mozdony kazánterében felhevített víz felett nagy nyomású vízgőz keletkezik, amelyet felváltva engednek a dugattyút tartalmazó gőzhenger két végébe. Ezek

a dugattyúk mechanikus áttéteken keresztül kapcsolódnak a mozdony hajtott kerekeihez, ezzel biztosítva annak mozgását.



22. ábra Négyütemű Otto-motor működési elvének sematikus bemutatása (jobb oldal). A folyamat négy ütemből áll, amelyek a szívás, sűrítés, gyújtás és kipufogás. A folyamat során ideális esetben megoalósuló Otto-ciklus látható a bal oldali ábrán.






Hasonló elven működik a négyütemű Ottó-motor is, ami szintén egy hőerőgép. Az első ütemben (szívás) a lefelé haladó dugattyú beszívja a porlasztóból a benzin-levegő keveréket. Amikor a dugattyú az alsó végpontjához ér, a hengertér megtelik benzin-levegő keverékkel és a dugattyúhoz kapcsolt forgattyús tengely fél fordulattal elfordult. A második ütemben (sűrítés) a szívószelep elzárja a szívócső furatát. A forgattyús tengely tovább fordul, így a dugattyú most lentől felfelé halad és összesűríti a benzin-levegő keveréket (magnöveli a nyomását). Amint a dugattyú megint a legfelső helyzet közelébe ér (néhány milliméterre a felső végponttól), kezdődik a harmadik ütem. Ekkor a gyújtógyertya elektródái közötti szikra meggyújtja az égésterben összesűrített benzin-levegő keveréket, ami robbanásszerűen elég. Az ekkor felszabaduló nagy mennyiségű energia felmelegíti a dugattyúban lévő gázkeveréket (az égéstermékeket), jelentősen magnövelve annak nyomását. A nagy nyomású gázkeverék kitágul, így a felszabadult energia egy része munkává alakul át a dugattyú lefelé mozgásakor. A dugattyú ekkor megint fél fordulattal elfordítja a forgattyús tengelyt (ezért ezt hasznos ütemnek is hívják). Végül pedig a negyedik ütemben (a kipufogás) a dugattyú a legalsó helyzetből ismét felfelé mozog, és az ekkor a kinyitott kipufogószelepen kinyomja a kipufogócsőbe a robbanás során keletkezett égésterméket.

Feladatok II.

Feladat II-1.:












Rajzolja fel a négy, illetve tíz gázatomos rendszer egyes makroállapotaihoz tartozó különböző mikroállapotokat!

Négy darab gázatom esetén:

Makroállapotok	Ω
	4:0 1
	3:1 4
	2:2 6
	1:3 4
	0:4 1

23. ábra Feladat II-1/A

Tíz darab gázatom esetén:

Makroállapotok	Ω	Makroállapotok	Ω
	10:0 1		4:6 210
	9:1 10		3:7 120
	8:2 45		2:8 45
	7:3 120		1:9 10
	6:4 210		0:10 1
	5:5 252		

24. ábra Feladat II-1/B

Feladat II-2.:

Becsülje meg, mekkora hatásfokkal működik egy benzines motor!
(A robbanást követően keletkező gáz hőmérséklete $\sim 2500\text{ °C}$)

Egykomponensű rendszerekben lejátszódó fázisátalakulások

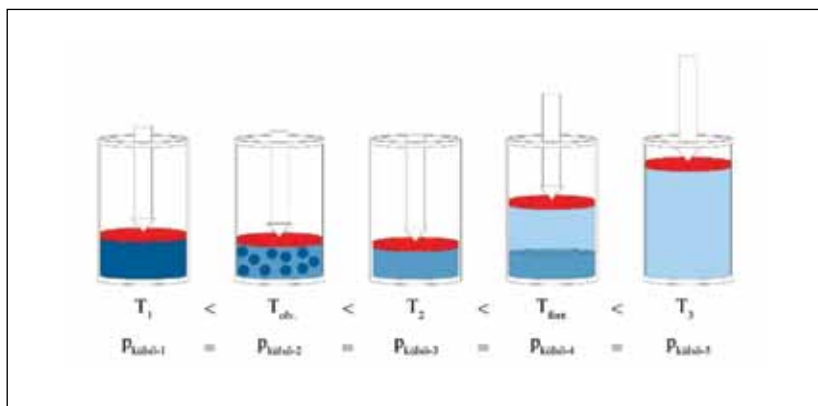
Egy adott rendszerben a rendszert alkotó egymástól kémiaiilag független anyagokat a rendszert alkotó *komponenseknek* hívjuk. Így például egy pohár tiszta víz, vagy egy pohár tiszta alkohol egykomponensű rendszerek. Ugyanakkor egy pohár vodka kétkomponensű rendszer (ha feltételezzük, hogy a tiszta vízen és az alkoholon kívül más anyagot nem tartalmaz). Ugyanakkor mind a három rendszerre igaz, hogy a rendszeren belül konstans fizikai és kémiai tulajdonságokkal (koncentráció, nyomás stb.) rendelkeznek. Az ilyen rendszereket homogén rendszernek szokás nevezni. Ezek szerint mind a pohár víz, mind a pohár alkohol egykomponensű *homogén rendszerek*, míg a pohár vodka egy kétkomponensű homogén rendszer.

Azok a rendszerek, melyekben a fizikai és kémiai tulajdonságok adott térfogatelemeken belül állandóak, de a térfogatelemek határán ugrásszerűen változnak, heterogén rendszereknek hívjuk. Ilyen *heterogén rendszer* például egy pohár víz, amiben egy jégkocka, vagy egy olajcsepp úszik. Egy heterogén rendszerben az azonos fizikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkező térfogatelemek összességét *fázisnak* hívjuk. Így például a jégkockákat tartalmazó pohár víz egy egykomponensű, de kétfázisú rendszer, attól függetlenül, hogy hány jégkockát tettünk a vízbe. Az egyik fázist a folyékony víz, míg a másik fázist a szilárd jég alkotja a rendszerben.

Tekintsünk egy egykomponensű rendszert adott, állandó nyomáson ($p = \text{konst.}$). Jól ismert, hogy egy ilyen rendszer több különböző fizikai állapotot is felvehet. A legegyszerűbb esetben is megkülönböztethetjük az egykomponensű rendszer három különböző halmozatállapotát a szilárd, a folyadék és a gáz (gőz) állapotot. A helyzet azonban általában ennél bonyolultabb, mivel a szilárd állapotban több különböző kristály módosulata is kialakulhat egy anyagnak (allotrop módosulatok). Például az elemi kén két módosulata ismert, a monoklin és a rombos kén. Az alábbiakban eltekintünk az allotrop módosulatoktól és egyetlen szilárd fázis létét tételezzük fel.

Tekintsünk most egy olyan egykomponensű rendszert, melynek nyomása állandó (pl. 1 bar) és egy adott anyagot (pl. vizet) szilárd

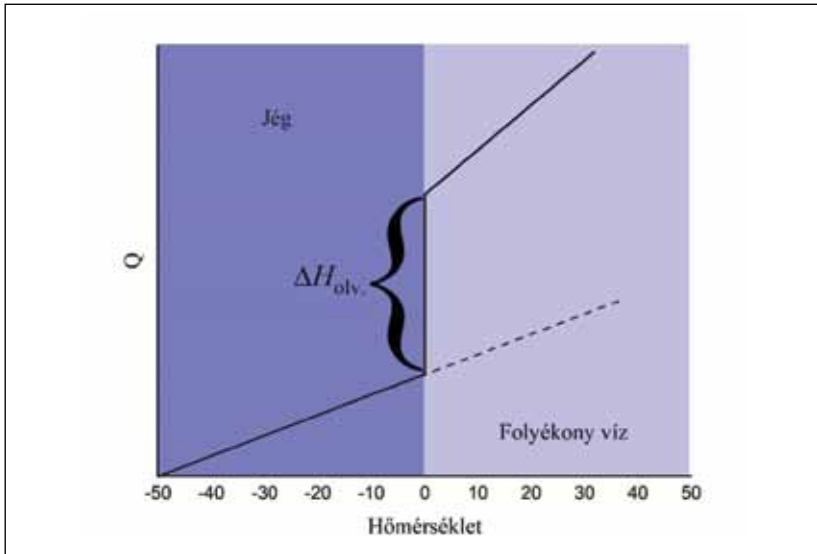
halmazállapotban (jég) tartalmaz. Jól ismert, hogy ha ezt a rendszert (a jeget) melegítjük, akkor egy darabig nő a hőmérséklete. Amikor viszont elérjük a jég olvadáspontját ($T_{op} = 0\text{ °C}$, 1 bar nyomáson), akkor a jég megolvad és folyékony víz keletkezik. További melegítés hatására a rendszer hőmérséklete mindaddig nem változik, amíg az összes jég el nem olvad. Mikor ez bekövetkezett, a folyékony víz hőmérséklete tovább emelkedik melegítés hatására, míg el nem érjük a forráspontot ($T_{fp} = 100\text{ °C}$, 1 bar nyomáson). A forrásponton megjelenik a gőzfázis. Melegítés hatására a víz/gőz rendszer hőmérséklete nem változik, hanem a folyékony víz gőzzé alakulása játszódik le. Mikor a víz teljes mennyisége gőzzé alakult, melegítés hatására a gőz hőmérséklete nőni fog.



25. ábra Egy egykomponensű rendszer (víz) állandó nyomáson történő melegítése során végbemenő változások bemutatása. A hengert lezáró dugattyú szabadon mozoghat a folyamat során állandó $p_{k\ddot{u}l\ddot{o}}$ nyomással szemben.

Mielőtt tovább lépnénk, érdemes meggondolnunk, hogy mi történik molekuláris szinten a melegítés során a különböző hőmérséklet-tartományokban. A jég melegítése során, egészen az olvadáspont eléréseig a hőmérséklet nő, hiszen a rendszer által felvett energia a vízmolekulák atomjainak rezgési energiáját, azok amplitúdóját növeli. Ugyanakkor a szilárd fázist fenntartó hidrogénhidkötések nem szűnnek meg. Az olvadáspont elérésekor a hőmérséklet nem emelkedik tovább. Ekkor a befektetett energia nem a molekulák rezgési energiáját növeli tovább (hiszen a hőmérséklet sem nő az

olvadáspont fölé), hanem a vízmolekulák közötti hidrogénhidkötések felszakításához kell.



26. ábra Egy egykomponensű rendszer, jég-víz fázisátmeneti tartományában Q - T függvény bemutatása. A fázisátmenet hőmérsékletén ΔH_{olv} látens hő a fázisátmenethez szükséges hő mennyisége. Amíg a rendszerben szilárd halmazállapotú jég van jelen, addig a rendszer hőmérséklete nem növekszik tovább, hiszen a közölt hő teljes mennyiségét a fázisátmenet energiaigénye emészti fel.

Mivel ezek a H-kötések tartják a jégfázis rácspontjaiban az vízmolekulákat, a H-kötések részleges megszűnésének a következtében a fázis rendezettsége megszűnik, a jégfázis megolvad. Az olvadás során közölt hőt úgynevezett látens hőnek is nevezik, ami állandó nyomáson az olvadási entalpiának felel meg. Az az energia, ami adott mennyiségű, 0 °C-os jég megolvasztásához szükséges ugyanolyan mennyiségű 0 °C-os folyékony halmazállapotú víz hőmérsékletét 80 °C-ra tudná emelni.

A folyékony vízfázis kialakulása után a rendszerrel közölt energia a vízmolekulák átlagos translációs (továbbá rotációs és rezgési) energiáját növeli, ezért a hőközlés hatására ismét nő a rendszer hőmérséklete. A forráspont elérése után a rendszerrel közölt energia megint a molekulák közötti H-híd és egyéb másodrendű kötések fel-

szakításához szükséges. Az ehhez szükséges látens hő a forráshő, ami adott nyomáson a forrás során bekövetkező entalpiaváltozással egyezik meg. A gázmolekulák nagy átlagos távolsága miatt a molekulák közötti kölcsönhatás minimális lesz a gázfázisban. A folyadékfázis elforrálása után a további energiaközlés hatására megint a vízmolekulák átlagos kinetikus energiája, vagyis a rendszer hőmérséklete nő.

Meg kell jegyeznünk, hogy a fenti gondolatmenet szigorúan véve csak akkor igaz, ha a rendszer melegítését reverzibilisen valósítjuk meg (vagyis egyensúlyi állapotok sorozatán keresztül). Ezzel szemben, ha például egy mikrohullámú sütőben nagyon gyorsan közlünk nagy energiát a pohárban lévő vízzel, akkor az nem alakul rögtön gőzzé, hanem 100 °C fölé tud melegedni (túlhevítés). Hasonlóan, ha gyorsan hűtjük le a vizet, akkor légköri nyomáson akár -30 °C-on sem képződik jég, hanem túlhűtött folyadék jön létre. A túlhevített és a túlhűtött folyadékfázis szabadentalpiája nem minimális az adott körülmények (T és p) között, így csak idő kérdése, hogy mikor alakul ki az egyensúlyi állapot (a gőz-, illetve a jégfázis).

Az elmondottak alapján jól látható, hogy egy adott nyomáson két speciális hőmérséklettől, az olvadásponttól és a forrásponttól eltekintve a rendszer csak egy halmazállapotban tartalmazza a vizsgált anyagot. Mivel a fizikai kémiában egy rendszer azonos fizikai és kémiai tulajdonságú tartományait *fázisoknak* nevezzük, ezt úgy is megfogalmazhatjuk, hogy a vizsgált rendszer általában egyetlen fázist tartalmazott. Ez alól csak az olvadáspont és a forráspont jelent kivételt, mert ezeken a hőmérsékleteken két különböző fázist (szilárd jég és folyékony víz, vagy folyékony víz és gőz) tartalmaz a rendszer. Mivel a fagyásponton és a forrásponton a fázisok csak energiaközlés hatására alakulnak át egymásba (tehát spontán nem), ez azt jelenti, hogy a két fázis egyensúlyban van egymással. Ezeket az egyensúlyokat az egykomponensű rendszer *fázisegyensúlyainak* hívjuk.

Korábban azt láttuk, hogy egy állandó hőmérsékletű és állandó nyomású rendszer akkor van egyensúlyban, ha a rendszer szabadentalpiája minimális. Most tekintsünk egy olyan rendszert, amelyik adott nyomáson és hőmérsékleten két fázist tartalmaz. Legyen az egyik fázis moláris szabadentalpiája $G_{m,1}$, míg a másik fázis moláris szabadentalpiáját jelöljük $G_{m,2}$ -vel. Tegyük fel, hogy az egyik fázisból

dn mennyiségű anyag átalakul a másik fázissá (pl. dn mennyiségű jég megolvad). Ebben az esetben az első fázis szabadentalpiája a fázist alkotó anyag mennyiségének a csökkenése miatt csökken ($dG_1 = -G_{m,1}dn < 0$), míg a második fázis szabadentalpiája a fázis anyagmennyiségének növekedése miatt nő ($dG_2 = G_{m,2}dn > 0$). Így a kétfázisú rendszer szabadentalpiájának a változása az alábbi formában írható:

$$dG = dG_1 + dG_2, \quad (22.1.)$$

$$dG = -G_{m,1}dn + G_{m,2}dn = (G_{m,2} - G_{m,1})dn. \quad (22.2.)$$

Mivel a rendszer nyomása és hőmérséklete állandó, ez az átalakulás akkor játszódhat le spontán, ha ennek következtében a rendszer szabadentalpiája csökken. A fenti kifejezés alapján ez nyilván akkor lehetséges, ha a második fázis moláris szabadentalpiája kisebb, mint az első fázisé. Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy adott hőmérsékleten és nyomáson mindig az a fázis lesz az egyensúlyi fázis, amelyiknek a moláris szabadentalpiája a legkisebb, illetve két fázis akkor és csak akkor lehet egyensúlyban egymással, ha a moláris szabadentalpiájuk megegyezik.

A fázisok szabadentalpiájának hőmérséklet- és nyomásfüggése és ennek következményei a fázisegyensúlyokra

Korábban láttuk, hogy egy egykomponensű rendszer szabadentalpiájának a reverzibilis megváltozása az alábbi formában írható fel:

$$dG = Vdp - SdT. \quad (23.1.)$$

Azt is láttuk, hogy a rendszert jellemző extenzív mennyiségek megadhatók a moláris mennyiségek és a rendszert alkotó anyag anyagmennyiségének (n) a szorzataként. Ezt felhasználva adódik:

$$d(nG_m) = (nV_m)dp - (nS_m)dT, \quad (23.2.)$$

$$dG_m = V_m dp - S_m dT. \quad (23.3.)$$

Ha egy fázis moláris szabadentalpiájának a hőmérsékletfüggését állandó nyomáson vizsgáljuk, akkor $dp = 0$, így a fázis moláris szabadentalpiájának a hőmérsékletfüggése az alábbi formában írható:

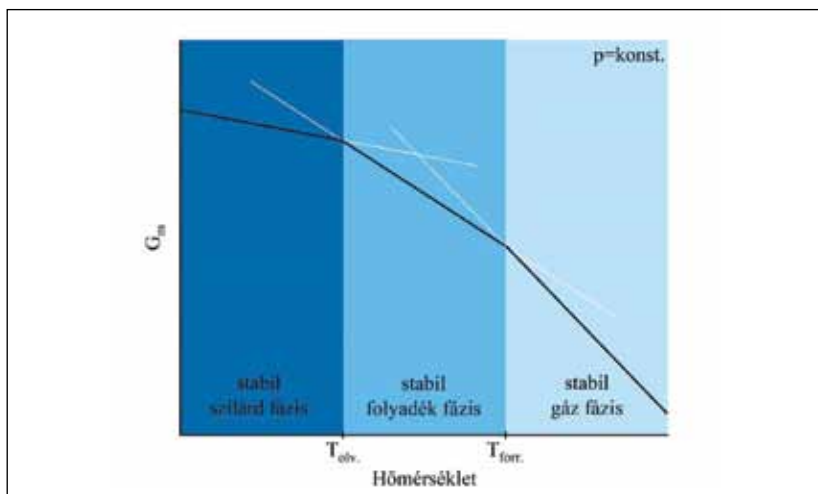
$$dG_m = -S_m dT; (p = konst.). \quad (23.4.)$$

Ha a fázis moláris entrópiája konstansnak tekinthető a vizsgált hőmérséklet-tartományban, akkor a fázis moláris szabadentalpiájára a hőmérséklet függvényében a következő kifejezést kapjuk:

$$G_m(T) = G_m(T_0) - S_m(T - T_0); (p = konst.), \quad (23.5.)$$

ahol T_0 egy tetszőlegesen választott referenciahőmérséklet és $G_m(T_0)$ az anyag moláris szabadentalpiája a referenciahőmérsékleten. Mivel a kapott kifejezés egy egyenes egyenlete, ezért megállapíthatjuk, hogy a hőmérséklet emelkedésével a fázis moláris szabadentalpiája lineárisan csökken. Azt, hogy milyen meredeken csökken a fázis moláris szabadentalpiája a hőmérséklet függvényében, a fázis moláris

entrópiája határozza meg. Minél nagyobb a moláris entrópia, annál meredekebb a csökkenés. Az entrópia statisztikus definíciója kapcsán láttuk, hogy minél több különböző mikroállapot tartozik a rendszer egy adott makroállapotához, annál nagyobb az entrópiája. Figyelembe véve, hogy a szilárd fázisokban a molekulák a kristályrács jól definiált rácspontjaiban találhatók, míg a folyadékfázisban ez a rendezettség megszűnik, megállapíthatjuk, hogy a folyadékfázis megengedett mikroállapotainak száma sokkal nagyobb, így a moláris entrópiája is nagyobb lesz. Másrészt a gázállapotban a molekulák sokkal nagyobb térfogatban oszlanak el, mint a folyadékfázisban, így a gázállapot lehetséges mikroállapotainak a száma is sokkal nagyobb, mint a folyadékállapot mikroállapotainak a száma, tehát a gázfázis moláris entrópiája a folyadékfázis moláris entrópiájánál is jóval nagyobb. Összességében megállapíthatjuk, hogy a legkevésbé meredeken a szilárdfázis moláris szabadenergiája csökken a hőmérséklet függvényében, míg a legmeredekebb csökkenés a gázfázisra jellemző ($S_{m,G} > S_{m,L} > S_{m,S}$). A 27. ábrán egy egyfázisú rendszer három fázisának a tipikus moláris szabadenergia hőmérsékletfüggését mutatja.



27. ábra Egy egyfázisú rendszer szilárd, folyadék- és gázfázisú moláris szabadentalpiájának sematikus ábrázolása a hőmérséklet függvényében. Az adott hőmérsékleten legalacsonyabb moláris szabadentalpiájú fázis azon a hőmérsékleten a legstabilabb fázis.

A fázisátalakulásokhoz köthető hőmérsékletek azok a hőmérsékletek, amelyeknél a két fázisban a moláris szabadentalpia megegyezik.

Az ábrán látható, hogy a vizsgált rendszerben alacsony hőmérsékleteken a szilárd fázis moláris szabadentalpiája a legkisebb, így alacsony hőmérsékleten a szilárd fázis az egyensúlyi fázis. A hőmérséklet emelkedésével a szilárd és a folyadékfázisok moláris szabadentalpia-görbéi metszik egymást. A metszéspont hőmérséklete az olvadáspont, ahol a szilárd és a folyadékfázisok egyensúlyban vannak egymással. Ennél magasabb hőmérsékleten már a folyadékfázis moláris szabadentalpiája a legkisebb, így ez az egyensúlyi fázis a rendszerben egészen a forráspont eléréséig, ahol a folyadékfázis és a gőzfázis moláris szabadentalpia-görbéi metszik egymást. Ennek megfelelően a forrásponton a folyadék- és a gőzfázisok vannak egyensúlyban egymással. Magasabb hőmérsékleteken már a gőzfázis moláris szabadentalpiája a legkisebb, így a gőzfázis lesz az egyensúlyi fázis.

Az eddig elmondottak egy állandó nyomású rendszerre vonatkoztak. Felvetődik azonban a kérdés, hogy mi történik, ha megváltoztatjuk a nyomást. Ha a nyomásváltozás egy adott hőmérsékleten következik be, akkor a fázisok moláris szabadentalpiájának a változása az alábbi formában írható:

$$dG_m = V_m dp \quad (T = \text{konst.}; dT = 0). \quad (23. 6.)$$

Ez azt jelenti, hogy a nyomás növekedésének a hatására a fázisok moláris szabadenergia-görbéi a fázis moláris térfogatával arányosan nőnek. Mivel a különböző halmazállapotú fázisok moláris térfogatai eltérőek, ezért a görbék nem azonos mértékben csúsznak el, így azok metszéspontjai, azaz az egyensúlyi fázisátalakulás hőmérséklete is megváltozik (lásd 27. ábra). Mivel általában igaz, hogy a szilárd fázis moláris térfogata kisebb, mint a folyadékfázis moláris térfogata, és a folyadékfázis moláris térfogata kisebb, mint a gőzfázis moláris térfogata, ezért a nyomás növekedésének a hatására általában nő egy anyag olvadáspontja, és nő az anyag forráspontja. Ez alól a víz olvadása jelent egy érdekes kivételt. Mivel a szilárd jégben a vízmolekulák között kialakuló H-kötések miatt nyitottabb szerkezet jön létre, mint a folyékony vízben, ezért a jég moláris térfogata kisebb, mint a folyékony vízé. Ez viszont azt jelenti, hogy a nyomás növelésének a hatására a jég moláris szabadenergia-görbéje csúszik nagyobb mér-

tékben, így a moláris szabadenergia-görbék metszéspontja a kisebb hőmérsékletek felé tolódik. Ez az oka, hogy a jég (szemben a legtöbb anyaggal) a nyomás növekedésének a hatására megolvad.

Annak, hogy a szilárd jég moláris térfogata nagyobb, mint a folyékony víz moláris térfogata, az élővilág szempontjából is rendkívüli jelentősége van. Ez magyarázza, hogy télen a tó vizének alján sokáig megmarad a legnagyobb sűrűséggel rendelkező $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os vízréteg, vagyis a keletkező jég nem süllyed a tavak aljára, hanem a víz felszínén marad, így megakadályozza a tavak teljes térfogatának gyors befagyását. Másfelől ezért kell különösen nagy figyelmet fordítani a nyaralók téliesítése során arra, hogy ne maradjanak vízzel teli csővezetékek, melyek megrepedhetnek a téli hidegben a bennük keletkező jég hatására. A víznek ez a speciális tulajdonsága a vízmolekulák hidrogén- és oxigénatomjai között kialakuló hidrogénhidkötésekkel függ össze. Ennek a kölcsönhatásnak az energiája valahol a másodrendű diszperziós kölcsönhatások és az elsőrendű kémiai kötések között van. Ezek a H-híd kötések egy laza (sok üres teret tartalmazó) szerkezetet hoznak létre a szilárd kristályos halmazállapotban. Ugyanakkor a folyékony vízben a H-híd kötések egy része felbomlik, így a folyékony víz szerkezete is kompaktabbá válik.

Az elmondottak alapján a nyomás változásának a hatására a fázisok moláris szabadenergia-görbéi eltolódnak egymáshoz képest. Ennek az eltolódásnak a hatására nemcsak a fázisátalakulások hőmérséklete változik meg, de a moláris szabadenergia-görbéknek a 27. ábrán bemutatott elrendeződése is megváltozhat. Mivel a nyomásnövekedés hatására az olvadáspont kisebb mértékben változik, mint ahogy a forráspont csökken (ld. moláris térfogatok), ezért a nyomásnövekedés hatására az olvadáspont és a forráspont különbsége csökken, azaz a folyadékfázis moláris szabadenergia-görbéje egyre közelebb kerül a szilárd és a gázfázisok moláris szabadenergia-görbéjének a metszéspontjához (lásd 27. ábra). Ez azt jelenti, hogy lesz egy olyan nyomásérték, amikor a három görbe egyetlen pontban metszi egymást. Ezen a nyomáson és a metszésponthoz tartozó hőmérsékleten mind a három fázis egyensúlyban van egymással. Ezt a különleges állapotot hívják a rendszer hármaspontjának. Amennyiben a nyomást a hármaspontra jellemző érték alá csök-

kentjük, a folyadékfázis moláris szabadenergia-görbéje minden hőmérsékleten a szilárd és a gázfázis moláris szabadenergia-görbéje felett helyezkedik el. Ilyenkor a folyadékfázis nem lehet egyensúlyi fázis a rendszerben, azaz a rendszer vagy a szilárd fázist, vagy a gázfázist tartalmazza egyensúlyi állapotban, esetleg ez a két fázis van egyensúlyban egymással. A szilárd/gáz fázisegyensúlyban lejátszódó fázisátalakulást *szublimációnak* hívják.

Fázisdiagram

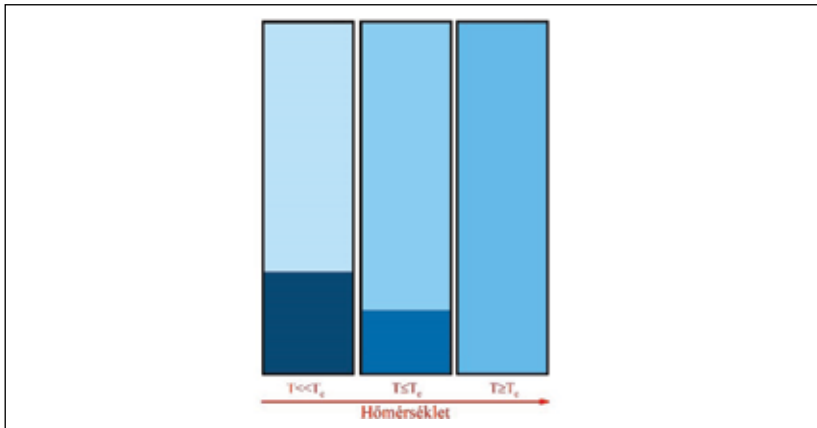
Egy tiszta anyag fázisdiagramja megadja, hogy egy adott hőmérsékleten és nyomáson milyen egyensúlyi fázisok találhatóak az egyensúlyi rendszerben (30. és 31. ábra). A fázisdiagramban az egyes fázisokhoz tartozó tartományokat elválasztó vonalakat *fázishatároknak* hívjuk. A fázishatárok pontjai azoknak a hőmérsékleteknek felelnek meg egy adott nyomáson, ahol a fázisok moláris szabadentalpia-görbéi metszik egymást, vagyis ahol a két fázis egyensúlyban van egymással. Az ábrán az is látható, hogy a három fázishatárgörbe (a folyadék/szilárd, a szilárd/gáz és a folyadék/gőz fázishatárok) egyetlen pontból indulnak. Ebben a pontban mind a három fázis egyensúlyban van egymással, és ahogy már említettük, ezt a pontot hívjuk a rendszer hármaspontjának.

Van azonban a fázisdiagramnak még egy jellegzetes pontja. Ez a kritikus állapot, ami a folyadék/gőz fázishatár végpontja. A kritikus pont kialakulásának megértéséhez tekintsünk egy zárt rendszert, amiben a folyadék- és a gázfázisok egyensúlyban vannak egymással (a folyadék/gőz fázishatár egy tetszőleges pontját).

Ha ennek a rendszernek elkezdjük növelni a hőmérsékletét, a folyadékfázis egy része elpárolog, így nő a gőzfázis sűrűsége. Ugyanakkor a nagyobb hőmérséklet miatt a folyadék molekulái intenzívebb hőmozgást végeznek, így a folyadék térfogata megnő (hőtágulás), sűrűsége csökken. Következésképpen a melegítés hatására a két egyensúlyi fázis sűrűségkülönbsége csökken, a fázisok hasonlóbba válnak egymáshoz. Ha folytatjuk a rendszer melegítését, a két fázis sűrűségkülönbsége folyamatosan csökken, majd egy adott hőmérsékleten megszűnik. Ezen a hőmérsékleten a folyadék és a gőzfázis megkülönböztethetetlené válik egymástól, és a fázisokat elválasztó fizikai határréteg megszűnik. Ezen a hőmérsékleten ér véget a folyadék/gőz fázishatár az anyag fázisdiagramjában. Azt a hőmérséklet- és nyomásértéket, ahol ez bekövetkezik, az anyag kritikus hőmérsékletének és kritikus nyomásának hívjuk. A kritikus hőmérséklet felett az anyagot szuperkritikusnak nevezzük. Egy szuperkritikus rendszer értelemszerűen nem kondenzálható, ezért ilyen esetekben gyakran gázokról beszélünk. Ugyanakkor a kritikus hőmér-

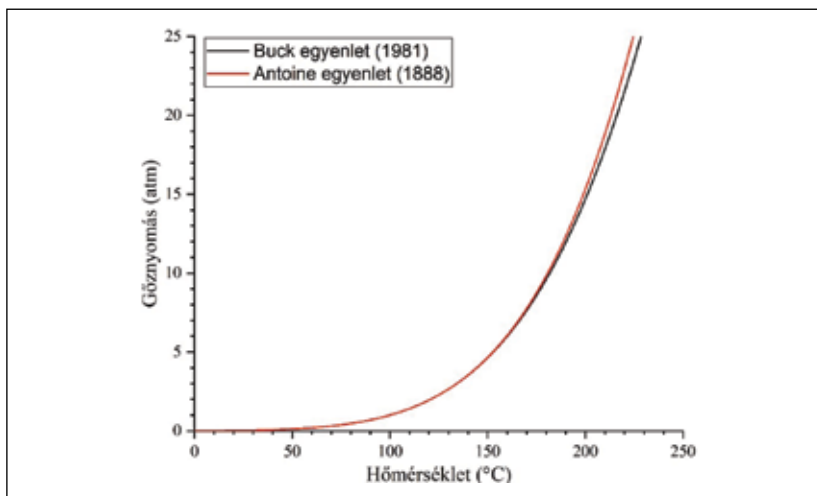
séklet alatt a gázfázis a nyomás növelésével kondenzálható. Ilyen esetben a gázfázisra gyakran mint gőzre hivatkozunk.

Ezen a ponton felvetődhet a kérdés, hogy mi történik a folyadékkal, ha adott hőmérsékleten egy a saját térfogatánál nagyobb zárt edénybe tesszük, vagyis a folyadékfázis felett van egy gázfázis is (pl. levegő). Ilyen esetben a folyadék/gőz határfelület közelében mindig lesznek olyan nagy sebességgel (kinetikus energiával) rendelkező molekulák, amelyek képesek legyőzni a szomszédos molekulák vonzását és így a gázfázisba juthatnak. Ez a jelenség a párolgás, ami tehát a folyadék/gőz határfelületre jellemző folyamat. Ugyanakkor a gőzfázisból is visszajuthatnak molekulák a folyadékfázisba, melyek a megfelelő ütközések révén annyi energiát veszítenek, hogy a folyadékfázisba kondenzálnak. Ezen két folyamat dinamikus egyensúlya (azonos sebessége) esetén beszélünk folyadék/gőz egyensúlyról. Ezek alapján a párolgás következtében addig nő a gáztérben az anyag parciális nyomása, amíg el nem éri az anyagra adott hőmérsékleten jellemző *egyensúlyi gőznyomást*, ahol a párolgás és a kondenzáció sebessége egyenlővé válik. Ez azt is jelenti, hogy ha a folyadékot nem egy zárt, hanem egy nyitott edényben hagyjuk, akkor a folyadék folyamatos párolgását fogjuk tapasztalni, míg az teljes egészében el nem párolog, hiszen ilyenkor a folyadék felett a gáztérben nem nő az anyag parciális nyomása, így az egyensúly sem alakulhat ki.



28. ábra Egy folyadékot zárt edényben melegítünk. A folyamat során a gőzfázis sűrűsége egyre növekszik, míg a folyadékfázisé csökken. Amikor a két fázis sűrűsége egyenlővé válik, a fluid fázisok határfelülete megszűnik. Ez az adott komponensre jellemző kritikus hőmérsékleten következik be.

Ha a gázfázissal dinamikus egyensúlyban lévő folyadékot melegíteni kezdjük, akkor a hőmérséklet emelkedésével folyamatosan nő az egyensúlyi gőznyomás. Amikor az egyensúlyi gőznyomás eléri a folyadékkal érintkező gáztér nyomását, akkor a folyadék teljes térfogatában megindul a gőzfázis képződése, a folyadék forrni kezd. Az a hőmérséklet, ahol ez bekövetkezik, a folyadék *forráspontja* az adott külső nyomáson. A 29. ábrán látható a víz gőznyomása a folyadékfázis hőmérsékletének a függvényében. Az ábrán megfigyelhető, hogy a gőznyomás nem lineárisan változik a hőmérséklettel, hanem a hőmérséklet emelkedésével egyre meredekebben nő a gőznyomás. Ez azt is jelenti, hogy a víz forráspontjának jelentős csökkentéséhez a külső nyomás viszonylag nagy csökkenése szükséges.

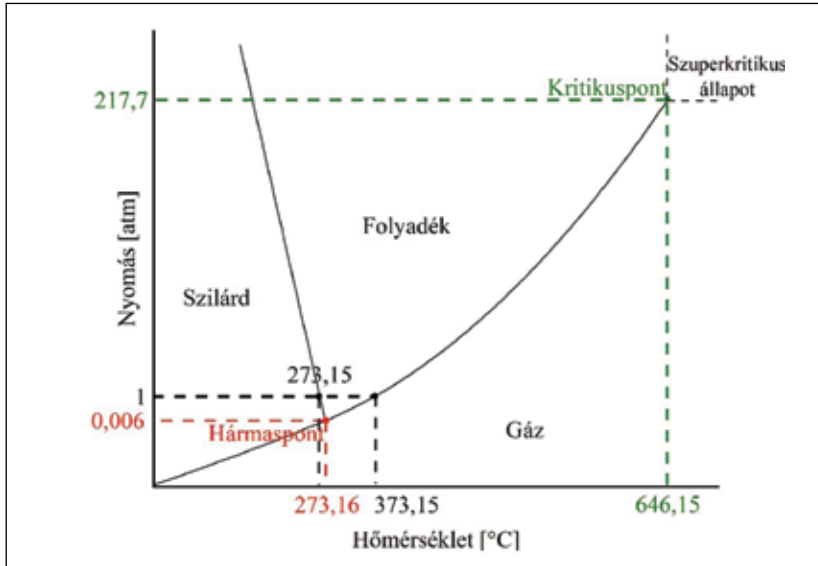


29. ábra A víz egyensúlyi gőznyomását a hőmérséklet függvényében bemutató ábra. A víz egyensúlyi gőznyomás – hőmérséklet összefüggés leírására több félempirikus egyenlet is született, amelyekből kettőt mutatunk be az ábrán. Az Antoine-egyenlet 1888 táján született, és az 1- 374 °C hőmérséklettartományban ajánlott a használata az egyensúlyi gőznyomás leírására, míg a Buck-egyenlet 1981-ben született, és több módosítást is tartalmaz. Jól látható, hogy amíg a 0 - 100 °C tartományban a két egyenlet jó közelítéssel azonos értékeket ad, addig a hőmérsékletet emelve egyre nagyobb az eltérés a két modell által jósolt értékek között.

A folyadékfázis forrásának a megindulását a magyarázza, hogy a folyadékfázis, illetve a folyadékot tartalmazó edény falának az ap-

ró repedései általában nagyszámú kis légbuborékot tartalmaznak. A folyadék természetesen ezekbe a légbuborékokba is párolog, amíg a buborékban ki nem alakul a folyadék adott hőmérsékleten jellemző gőznyomása. Egészen addig, amíg ez a gőznyomás kisebb, mint a külső légköri nyomás, a folyadéknak a buborékba történő párolgása nem befolyásolja számottevő mértékben ezeknek a buborékoknak a méretét. Mikor azonban a gőznyomás egyenlővé válik a külső nyomással, a gőz nyomása nagyobbá válik, mint a nyomás, amivel a folyadékban lévő buborék egyensúlyt tart, így a buborék korlátlan növekedésnek indul, a folyadék forrni kezd. Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy a folyadékok forrása során kulcsszerepet játszanak a folyadékokban található apró buborékok. Ha ezeket megszüntetjük, akkor a forrásponton a forrás nem tud megindulni, így a folyadék túlhevíthető. Ez egy rendkívül veszélyes lehetőség, mert a túlhevített folyadék hirtelen, térfogatának nagy részében egyszerre alakulhat át gőzzé, ún. gőzrobbanás következhet be. Ennek elkerülésére a laborműveletek során mindig horzsakövet, vagy más pórusos szilárd anyagot teszünk a folyadékfázisba, mielőtt forralni kezdenénk.

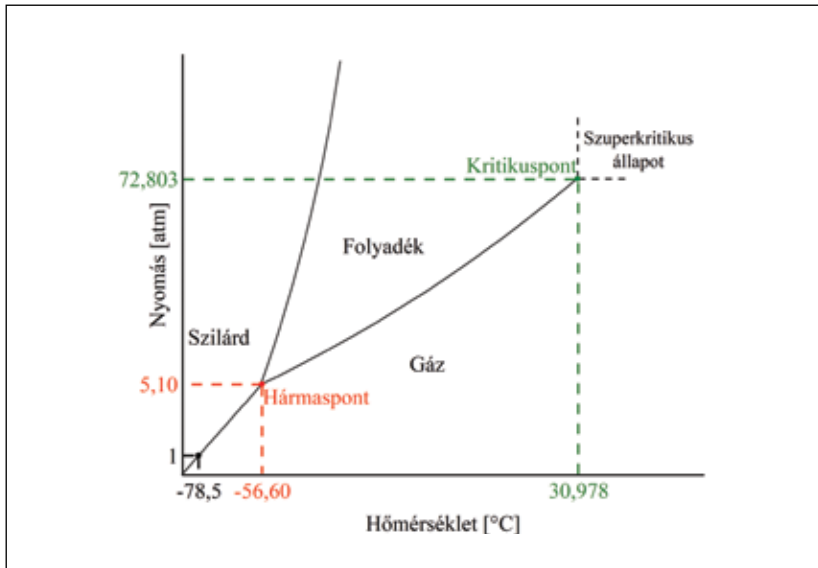
A víz fázisdiagramja



30. ábra A víz sematikus fázisdiagramja. Az ábra elkészítése során a jellegzetes pontok kiemelésére törekedtünk, így az ábra nem tekinthető a kísérletileg meghatározott fázisdiagrammal azonosnak.

A 30. ábrán a víz fázisdiagramja látható. Az ábra alapján megállapíthatjuk, hogy a víz légköri nyomáson (~101 kPa) mért 0 °C körüli olvadáspontja jelentős nyomáscsökkenés hatására is csak kissé nő. Ugyanakkor a víz forráspontja jelentősen csökken a külső nyomás csökkentésével. Végül extrém kicsi nyomáson a folyadékfázis már nem létezik, és a szilárd anyag közvetlen a gőzévé kerül egyensúlyba (szublimáció). A szilárd/gáz átalakulási (szublimációs) hőmérséklet is csökken a nyomás csökkentésével. A víz hármaspontja, ahol mind a három fázis egyensúlyban van egymással, a légkörinél jóval alacsonyabb nyomáson 0.006 bar és 273,16 K hőmérsékleten valósul meg.

A széndioxid fázisdiagramja



31. ábra A szén-dioxid sematikus fázisdiagramja. Az ábra elkészítése során a jellegzetes pontok kiemelésére törekedtünk, így az ábra nem tekinthető a kísérletileg meghatározott fázisdiagrammal azonosnak.

A 31. ábrán a CO_2 fázisdiagramja látható. Ez sok hasonlóságot mutat a víz fázisdiagramjával, azonban két lényeges különbséget is észrevehetünk. Az egyik, hogy a hármaspont a légkörinél jóval nagyobb (510 kPa) nyomáson és alacsony hőmérsékleten (216,8 K) valósul meg. Ez azt is jelenti, hogy atmoszférikus nyomáson (101 kPa) a folyadék halmazállapotú CO_2 nem létezik, így ezen a nyomáson a széndioxidot hűtve közvetlenül a szilárd széndioxidot, ún. „száraz jeget” kapunk. A szárazjég melegítés hatására szublimál. A CO_2 szállítása ezért palackban nagy nyomású gáz vagy folyadék jelenlétében történhet. Egy másik lényeges különbség a víz fázisdiagramjához képest, hogy a szilárd/folyadék fázishatárok meredeksége eltérő előjelű. Míg a víz esetén a nyomás növekedésével csökken az olvadáspont, a széndioxid esetén a változás ellentétes, vagyis a nyomás növelésének hatására az olvadáspont is nő.

A fázishatárok leírása a fázisdiagramban

Gyakran előfordul, hogy ismerjük egy anyag forráspontját légköri nyomáson, de szeretnénk megbecsülni, hogy milyen mértékben kell a nyomást csökkentenünk ahhoz, hogy a forráspont egy adott hőmérsékletre csökkenjen, így az anyag például ne bomoljon el a vákuumdesztilláció során. Ennek a kérdésnek a megválaszolásához pl. a folyadék/gőz fázishatár egyenletét kellene ismernünk a fázisdiagramban. Az alábbiakban egy a fázishatárok leírására alkalmas összefüggést vezetünk le.

Tekintsünk két fázist (α és β) és legyenek ezek a fázisok egymással egyensúlyban. Tegyük fel, hogy először kismértékben és reverzibilisen megváltoztatjuk a rendszer hőmérsékletét (dT), majd a nyomást úgy változtatjuk (dp), hogy a két fázis a megváltozott hőmérsékleten újra egyensúlyba kerüljön. Mivel a rendszer állapotának megváltozása előtt (1-es állapot) és után (2-es állapot) is egyensúlyban volt a két fázis, a két fázis moláris szabadentalpiája a változás előtt és után is megegyezett egymással, tehát a két fázis moláris szabadentalpiájának a változása is egyenlő:

$$G_{m,1}^{\alpha} = G_{m,1}^{\beta}, \quad (24.1.)$$

$$G_{m,2}^{\alpha} = G_{m,2}^{\beta}, \quad (24.2.)$$

$$dG_m^{\alpha} = dG_m^{\beta}. \quad (24.3.)$$

Az egyenletbe behelyettesítve a fázisok moláris szabadentalpia-változására levezetett összefüggést:

$$V_m^{\alpha} dp - S_m^{\alpha} dT = V_m^{\beta} dp - S_m^{\beta} dT. \quad (24.4.)$$

Az egyenlet átrendezésével a Clapeyron-egyenlethez jutunk:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^{\beta} - S_m^{\alpha}}{V_m^{\beta} - V_m^{\alpha}} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}. \quad (24.5.)$$

Az egyenlet bal oldalán szereplő dp/dT mennyiség nem más, mint a fázishatár meredeksége a fázisdiagram egy adott pontján. Ezek szerint a fázishatár meredekségét a fázisátmenet moláris entrópia- és moláris térfogatváltozásának a hányadosa határozza meg. Ez az összefüggés egy tiszta anyag esetén bármelyik fázishatár bármelyik pontjára igaz.

Egy tiszta anyag fázisátalakulása állandó hőmérsékleten ($dT=0$) és reverzibilisen játszódik le, így a fázisátmenet moláris entrópiaváltozása kifejezhető a fázisátmenetet kísérő entalpiaváltozás (latens hő, $\Delta H_{\alpha/\beta}$) és fázisátmenet hőmérséklete segítségével (ld. Clausius-egyenlet):

$$\Delta S_m = \frac{q}{T} = \frac{\Delta H_{\alpha/\beta}}{T}. \quad (24.6.)$$

Ennek felhasználásával a Clausius-egyenlet a következő alakban írható:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\alpha/\beta}}{T \cdot \Delta V_m}. \quad (24.7.)$$

Vizsgáljuk meg ezt az egyenletet a szilárd/folyadék fázisátmenet esetén. Ebben az esetben elmondható, hogy az olvadáshő (ΔH_{olv}), gyakorlatilag mindig pozitív. Az olvadást kísérő moláris térfogatváltozás ($\Delta V_{m,olv}$) általában pozitív (ami alól kivétel a víz, ahogy azt korábban tárgyaltuk). Ugyanakkor a moláris térfogatváltozás nagysága az előjelétől függetlenül mindig kicsi. Mindezek figyelembevételével és a Clausius-egyenlet integrálásával könnyen megmutatható, hogy a szilárd/folyadék fázishatár egy nagy (általában pozitív) meredekségű egyenessel írható le a fázisdiagramban, aminek az egyenlete:

$$p(T) = p^0 - \frac{\Delta H_{olv}}{\Delta V_{olv}} + \frac{\Delta H_{olv}}{T^0 \Delta V_{olv}} T, \quad (24.8.)$$

ahol p^0 , T^0 a szilárd/folyadék fázishatár egy tetszőleges pontja.

Amennyiben a vizsgált fázisátalakulás a gázfázis és egy kondenzált (szilárd vagy folyadék) fázis között játszódik le, abban az esetben az alábbi közelítéssel élhetünk, figyelembe véve, hogy a kondenzált fázis moláris térfogata sokkal kisebb, mint a gázfázis moláris térfogata:

$$\Delta V_m = V_{m,g\ddot{o}z} - V_{m,kond.} \approx V_{m,g\ddot{o}z}. \quad (24.9.)$$

Ha feltételezzük, hogy a gőzfázis ideális gázként viselkedik, akkor a gőzfázis moláris térfogata kifejezhető az ideális gáz állapot-egyenletének felhasználásával:

$$V_{m,g\ddot{o}z} = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p}. \quad (24.10.)$$

Mindezek alapján a Clapeyron-egyenlet a következőképpen alakítható át:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{for}}{RT^2} p. \quad (24.11.)$$

Ezt az egyenletet (felhasználva a $dx/x = d\ln x$ azonosságot) általában az alábbi átrendezett formában írják és Clausius-Clapeyron-egyenletként hivatkoznak rá:

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{for}}{RT^2}. \quad (24.12.)$$

Gibbs-féle fázisszabály

Ahogy már említettük, a hármaspontban a tiszta anyagok szilárd, folyadék- és gőzfázisai egyaránt egyensúlyban vannak egymással. Amint az a fázisok moláris szabadenergia-görbéinek diszkussziójából következik, a három görbe csak egy adott nyomáson metszi egymást egyetlen közös pontban (hőmérsékleten), vagyis a hármaspont a fázisdiagram egy jól meghatározott pontjában található. Mind a hőmérséklet, mind a nyomás változtatása a hármaspont elhagyását vonja maga után. Ezt úgy is megfogalmazhatjuk, hogy a hármaspontban a rendszer szabadsági fokainak a száma nulla (nincs olyan termodinamikai változó, amit szabadon tudnánk változtatni a hármaspont elhagyása nélkül).

Két fázis termodinamikai egyensúlyát viszont már a fázishatárok $p(T)$ függvényeinek összetartozó nyomás-hőmérséklet párijai jellemzik. Abban az esetben, ha a rendszer egy fázishatáron van és megváltoztatjuk a rendszer hőmérsékletét (vagy nyomását), akkor a nyomás (hőmérséklet) változtatásával lehetőségünk van rá, hogy visszajussunk a fázishatárra és a két fázis újra egyensúlyba kerüljön. Ez azt jelenti, hogy a rendszer állapotát meghatározó intenzív termodinamikai állapotjelzők közül (T és p) az egyik értékét szabadon tudjuk változtatni úgy, hogy a másik változtatásával megőrizzük a fázisegyensúlyt. Ebben az esetben azt mondjuk, hogy a rendszer termodinamikai szabadsági fokainak száma egy.

Végül, amennyiben a rendszer a fázisdiagram egy olyan pontjában található, ahol csak egyetlen egyensúlyi fázis van, bármelyik intenzív állapotjelzőt szabadon változtathatjuk anélkül, hogy megváltoztatnánk a rendszerben lévő fázisok számát. Ilyenkor a rendszer szabadsági fokainak száma kettő.

Ezeknek a megfigyeléseknek az általánosítását fogalmazza meg a Gibbs-féle fázisszabály, amely kimondja, hogy a rendszer komponenseinek, fázisainak és szabadsági fokainak száma nem független egymástól, hanem az alábbi összefüggés áll fenn:

$$\mathbf{Sz + F = K + 2,} \quad (24.13.)$$

ahol Sz a szabadsági fokok száma, F az egyensúlyban lévő fázisok száma, K pedig a kémiai komponensek száma a vizsgált rendszerben. Eszerint, ha a komponensek száma 1, akkor 1 fázis esetén két szabadsági foka van a rendszernek (T és p változhat egymástól függetlenül a fázisok számának megváltozása nélkül), két fázis esetén egy szabadsági foka van a rendszernek (csak p vagy T változtatható szabadon, míg a másik értékét úgy kell változtatni, hogy fennmaradjon az egyensúly). Ha viszont három fázis van egyensúlyban, a szabadsági fokok száma nulla; sem T , sem p nem vehet fel más értéket. A fázisszabályból az is következik, hogy egykomponensű rendszerek esetében négy fázis nem lehet egyensúlyban, így két allotróp módosulatból legfeljebb egy lehet egyszerre egyensúlyban a folyadék- és a gőzfázissal. Végül az is látszik, hogy az egyensúlyban lévő fázisok száma, illetve a megengedett szabadsági fokok száma a rendszert alkotó komponensek számával növelhető. Ilyenkor a megjelölt szabadsági fokok a rendszer összetételére vonatkoznak.

Feladatok III.

Feladat III-1:

Hány komponensűek és hány fázisúak az alábbi rendszerek?

- cukros víz
- cukros víz, ha nem oldódott fel az összes cukor
- tojásfehérje
- tojáshab

Rövidítések és jelölések jegyzéke

p	nyomás	E_{grv}	gravitációs energia
V	térfogat	h	magasság
N	anyagmennyiség darabszámban kifejezve	S	entrópia
k_B	Boltzmann-állandó	μ	kémiai potenciál
R	egyetemes gázállandó	q	hő
n	anyagmennyiség mólokban kifejezve	W	munka
T	termodinamikai hőmérséklet	s	út
L	hosszúság	g	gravitációs állandó
m	tömeg	D	rugóállandó
F	erő	C_V	állandó térfogatú hőkapacitás
A	felület	C_p	állandó nyomású hőkapacitás
P	impulzus (lendület)	H	entalpia
t	idő	Ω	termodinamikai valószínűség
v_i	i-irányú sebesség	N_A	Avogadro-állandó
$\langle x \rangle$	x értékek matematikai átlagának jelölése	R	rendszer
v	sebességvektor	K	környezet
E_{kin}	kinetikus energia	η	hatásfok
U_i	i-edik rendszer belső energiája	A	szabadenergia
\bar{x}	x átlag	G	szabadentalpia
Z	kompresszibilitási tényező	Sz	szabadsági fokok száma
V_m	moláris térfogat	F	fázisok száma
lim	határérték	K	komponensek száma
		t (°C)	hőmérsékleti skála Celsius-fokban kifejezve

Ábrajegyzék

1. *ábra* A falra ható gáznyomás kiszámítása, amennyiben feltesszük, hogy a teljes nyomóerő a részecskéktől származik. Az ábrán jelölt részecske Δt idő alatt $2L$ utat tesz meg. A részecske sebességét v_{x1} és v_{x2} jelöli, amelyekre igaz, hogy $v_{x2} = -v_{x1}$, ugyanis $2L$ út megtétele során a részecske kétszer ütközik a falba, amely során az x -irányú impulzusa ellenkező irányúvá változik. 15
2. *ábra* A molekulák sebességének Maxwell-féle eloszlását bemutató ábra. Az ábrán megfigyelhető, hogy a hőmérséklet növekedésével a függvények maximuma magasabb sebességek felé tolódik el, illetve hogy ezzel együtt az eloszlás szélessége is egyre növekszik. 21
3. *ábra* Részecskék közötti kölcsönhatási potenciál szemléltetése a Lennard-Jones párkölcsönhatási potenciál segítségével. Az ábrán két részecske között ébredő kölcsönhatási potenciál van ábrázolva a két részecske távolságának függvényében. A függvény a végtelenben nulla értékhez tart. $U(r_0)$ jelöli a görbe mélységét, amelyet gyakran neveznek diszperziós energiának is ($U(r_0)$), minél mélyebb ez a gödör, annál erősebb a két részecske között ébredő kölcsönhatás. Az $U(r_0)$ -hoz tartozó távolságot $r_0(T)$ -vel jelöltük. Az ábrán látható, hogy az adott hőmérsékleten jellemző hőmozgás energiájához ($k_B T$) viszonyítva az átlagos részecske-részecske távolsághoz ($r(T)$) tartozó $U(r)$ kölcsönhatási potenciál elhanyagolható, tehát a gáz ideálisan viselkedik. 23
4. *ábra* Alacsony nyomásokon, különböző hőmérsékleteken a Z kompresszibilitási tényező értéke mindig 1-hez közelít, de különböző hőmérsékleteken más és más meredekséggel. A tökéletes gázra igaz, hogy $Z=1$ (zöld vonal). A Boyle-hőmérsékleten a meredekség széles tartományban közel nulla, és a gáz szélesebb hőmérséklettartományban viselkedik ideális gázként, mint az ettől eltérő hőmérsékleteken. 24

5. <i>ábra</i> A Z kompresszibilitási tényező változása a nyomás függvényében különböző kémiai minőségű gázok esetében, állandó hőmérsékleten ábrázolva. A tökéletes gázra igaz, hogy $Z=1$ (zöld vonal).	25
6. <i>ábra</i> A szén-dioxid különböző hőmérsékleten mért izotermái (sematikusan ábrázolva). A kritikus izoterma (a T_c - kritikus hőmérséklethez tartozó izoterma) $31,04\text{ }^\circ\text{C}$ -on fut. A kritikus pontot a csillag jelöli.	26
7. <i>ábra</i> A nyomás (p) - (Celsius-skálában mért) hőmérséklet ($t(^\circ\text{C})$) diagram három ideálisnak tekinthető gázra (alacsony p értékeknél) (bővebb magyarázatért lásd a főszöveget).	30
8. <i>ábra</i> A munka kiszámolása az erő és elmozdulás segítségével.	40
9. <i>ábra</i> A munka kiszámolása változó erő esetében.	41
10. <i>ábra</i> Egy rugó megnyújtása során végzett munka kiszámolása.	42
11. <i>ábra</i> Egy tetszőleges gáz összenyomása szabadon mozgó dugattyús hengerben. Az <i>ábra</i> segítségével egyszerűen szemléltethető a folyamat során végzett munka.	43
12. <i>ábra</i> Egy tetszőleges gáz összenyomása ($V_1 \rightarrow V_2$) során végzett munka nagysága azonos az adott térfogattartományhoz tartozó nyomás (p) - térfogat (V) függvény alatti területének nagyságával.	45
13. <i>ábra</i> A Joule által épített berendezés, amellyel szellemes módon sikerült bizonyítani, hogy a munka és a hő egymásba alakítható (bővebb magyarázatért lásd a főszöveget).	51
14. <i>ábra</i> Feladat I-1.	52

15. *ábra* Az entrópia statisztikus értelmezését segítő ábra. 56
 Termodinamikai valószínűsége (Ω) egy adott makroállapotot megvalósító mikroállapotok számát értjük. A mikroállapot vizsgálata esetében minden atomról tudjuk, hol található (az atomokat megkülönböztethetőnek tekintjük), míg a makroállapot leírásánál csak az atomok különböző elrendeződéseit (melyik oldalon hány van) tudjuk megkülönböztetni (az atomok nem megkülönböztethetőek).
16. *ábra* Egy tetszőleges termodinamikai rendszer sematikus 61
 ábrázolása. A termodinamikai rendszer magában foglalja a rendszert (R) és a környezetét (K), illetve az őket elválasztó falat. A rendszer és környezete együtt (R+K) egy szigetelt (izolált) rendszert alkot.
17. *ábra* Hőátadásra képes termodinamikai rendszer sematikus 65
 ábrázolása. A termodinamikai rendszert továbbra is a rendszer (R) és környezete (K) építi fel. A teljes rendszer (R+K) továbbra is szigetelt (izolált) rendszerként viselkedik. A termodinamikai rendszer viselkedését ugyanakkor nagyban meghatározzák az R-t és K-t elválasztó fal tulajdonságai. Ebben az esetben a fal megengedi a hőátadást. Amennyiben $T_R > T_K$, úgy a hőátadás a rendszer irányából a környezet irányába megy végbe.
18. *ábra* A hőerőgép sematikus ábrázolása. A hőerőgép 70
 tulajdonképpen nem más, mint egy meleg hőtartály (kazán, hőmérséklete: T_{Meleg}) által egy hideg hőtartálynak (ebben az esetben ez a környezet) (K) leadott hőt munkává (W_{Hasznos}) alakító berendezés.
19. *ábra* Egy tökéletes gáz Carnot-ciklusa. A folyamat során 72
 valamennyi lépés reverzibilis (részletes magyarázatért lásd a főszöveget).

20. *ábra* Hűtőgépek/hőszivattyúk működési elvét bemutató ábra. Vajon lehetséges-e spontán folyamat során, hogy a hó a hidegebb tartályból a melegebb tartályba áramoljon? Amennyiben nem lehetséges, úgy munkavégzéssel lehetséges-e ennek a folyamatnak a megvalósítása? (A válaszáért lásd a főszöveget.) 75
21. *ábra* A Newcomen által tervezett hőerőgép sematikus ábrázolása (Forrás: Newton Henry Black, Harvey Nathaniel Davis - Newcomen engine from Practical physics for secondary schools. Fundamental principles and applications to daily life, by Newton Henry Black and Harvey Nathaniel Davis, publ. 1913; Macmillan and Company, p. 219) 81
22. *ábra* Négyütemű Otto-motor működési elvének sematikus bemutatása (jobb oldal). A folyamat négy ütemből áll, amelyek a szívás, sűrítés, gyújtás és kipufogás. A folyamat során ideális esetben megvalósuló Otto-ciklus látható a bal oldali ábrán. 82
23. *ábra* Feladat II-1/A 83
24. *ábra* Feladat II-1/B 83
25. *ábra* Egy egykomponensű rendszer (víz) állandó nyomáson történő melegítése során végbemenő változások bemutatása. A henger lezáró dugattyú szabadon mozoghat a folyamat során állandó külső nyomással szemben. 86
26. *ábra* Egy egykomponensű rendszer, jég-víz fázisátmeneti tartományában Q - T függvény bemutatása. A fázisátmenet hőmérsékletén $\Delta H_{\text{olv.}}$ látens hő a fázisátmenethez szükséges hő mennyisége. Amíg a rendszerben szilárd halmazállapotú jég van jelen, addig a rendszer hőmérséklete nem növekszik tovább, hiszen a közölt hő teljes mennyiségét a fázisátmenet energiaigénye emészti fel. 87

27. *ábra* Egy egyfázisú rendszer szilárd, folyadék- és gázfázisú moláris szabadentalpiájának sematikus ábrázolása a hőmérséklet függvényében. Az adott hőmérsékleten legalacsonyabb moláris szabadentalpiájú fázis azon a hőmérsékleten a legstabilabb fázis. A fázisátalakulásokhoz köthető hőmérsékletek azok a hőmérsékletek, amelyeknél a két fázisban a moláris szabadentalpia megegyezik. 91
28. *ábra* Egy folyadékot zárt edényben melegítünk. A folyamat során a gőzfázis sűrűsége egyre növekszik, míg a folyadékfázisé csökken. Amikor a két fázis sűrűsége egyenlővé válik, a fluid fázisok határfelülete megszűnik. Ez az adott komponensre jellemző kritikus hőmérsékleten következik be. 96
29. *ábra* A víz egyensúlyi gőznyomását a hőmérséklet függvényében bemutató ábra. A víz egyensúlyi gőznyomás – hőmérséklet összefüggés leírására több féle empirikus egyenlet is született, amelyekből kettőt mutatunk be az ábrán. Az Antoine-egyenlet 1888 táján született, és az 1- 374 °C hőmérséklettartományban ajánlott a használata az egyensúlyi gőznyomás leírására, míg a Buck-egyenlet 1981-ben született, és több módosítást is tartalmaz. Jól látható, hogy amíg a 0 - 100 °C tartományban a két egyenlet jó közelítéssel azonos értékeket ad, addig a hőmérsékletet emelve egyre nagyobb az eltérés a két modell által jósolt értékek között. 97
30. *ábra* A víz sematikus fázisdiagramja. Az ábra elkészítése során a jellegzetes pontok kiemelésére törekedtünk, így az ábra nem tekinthető a kísérletileg meghatározott fázisdiagrammal azonosnak. 99
31. *ábra* A szén-dioxid sematikus fázisdiagramja. Az ábra elkészítése során a jellegzetes pontok kiemelésére törekedtünk, így az ábra nem tekinthető a kísérletileg meghatározott fázisdiagrammal azonosnak. 100

Ajánlott irodalom

P. W. Atkins: Fizikai kémia I. Egyensúly, Nemzeti Tankönyvkiadó, 2002; ISBN: 9789631933147

P. W. Atkins: Fizikai kémia III. Változás, Nemzeti Tankönyvkiadó, 2002; ISBN: 9789631932829

Zrínyi Miklós: A fizikai kémia alapjai, Semmelweis Kiadó, 2015; ISBN: 9789633313671



Univerzita J. Selyeho
Pedagogická fakulta
Bratislavská cesta 3322
SK-945 01 Komárno
www.ujs.sk

**Az egyensúlyi termodinamika alapjai
tanár szakos hallgatóknak és tanároknak**

Varga Imre – Kardos Attila – Juhász György – Mészáros Róbert

Jazyková úprava / Nyelvi lektor:
Dr. habil. PaedDr. Keserű József, PhD.

Rozsah / Terjedelem:
3,9 AH / 3,9 szerzői ív

Vydavateľ / Kiadó:
Univerzita J. Selyeho, Selye János Egyetem

Rok vydania / Kiadás éve: 2022
Prvé vydanie / Első kiadás

ISBN 978-80-8122-419-5



ISBN 978-80-8122-419-5