

A termodinamika első főtétele

- I. A munka fogalma, térfogati és egyéb (hasznos) munka.
- II. A hő fogalma.
- III. A belső energia definíciója és molekuláris értelmezése.
- IV. A termodinamika első főtételének néhány megfogalmazása.
- V. Az entalpia fogalma, bevezetésének indoklása.
- VI. A tökéletes gáz belső energiája. A Joule-kísérlet.
- VII. A reális gázok belső energiája és entalpiája. A Joule-Thomson-kísérlet, a Joule-Thomson-együttható.

1

A rendszer és a környezet kapcsolata

- **rendszer:** a „világ” általunk vizsgált, valamilyen „fallal” (részben) elhatárolt része
- **környezet:** a „világ” rendszert körülvevő része

Rendszer-típus	Anyagcsere - <i>faltípus</i>	Energia csere - <i>faltípus</i>
Nyílt	Van - <i>permeábilis</i> - <i>szabad felület</i>	Van - <i>diatermikus</i> - <i>mozgó fal</i>
Zárt	Nincs - <i>impermeábilis</i>	Van - <i>diatermikus</i> - <i>mozgó fal</i>
Izolált	Nincs - <i>impermeábilis</i>	Nincs - <i>adiabatikus</i> - <i>merev fal</i>



2

A termodinamikai rendszerek típusai

- A fizikai és kémiai tulajdonságainak eloszlása alapján:
 - **homogén** (minden pontban azonosak, pl. pohár víz)
 - **inhomogén** (folytonosan változnak, pl. a légkör)
 - **heterogén** (ugrásszerűen változnak, pl. kóla jéggel)
- A tulajdonságok irányfüggése alapján:
 - **izotróp** (minden irányban azonos, pl. üveg)
 - **anizotróp** (kitüntetett irányok vannak, pl. izlandi pát)
- A rendszer fázisai alapján:
 - **egyfázisú** (pl. egy pohár tiszta víz)
 - **többfázisú** (pl. a pohár víz és fölötte zárt térben a gőz)
- A rendszer komponensei alapján:
 - **egykomponensű** (egy pohár tiszta víz, egy sókristály)
 - **többkomponensű** (pl. cukoroldat, sós cukoroldat)

3

A rendszer tulajdonságai

- A termodinamikai rendszer tulajdonsága lehet:
 - **extenzív** sajátság: értéke a rendszer nagyságától, az anyag mennyiségétől függ (pl. tömeg, térfogat stb.)
 - **intenzív** sajátság: nem függ a rendszer nagyságától, az anyag mennyiségétől (pl. hőmérséklet, nyomás).
 - az extenzív sajátságokat *tömegegységre* (/g, /kg) vagy *anyagmennyiségre* (/mol) átszámítva **intenzív sajátságokat** kapunk (pl. móltérfogat dm^3/mol).
- A tulajdonságok értékének gyakran van **abszolút skálán megadható** (mérhető, számítható) számértéke (pl. a tömeg; a hőmérséklet 0 K-től).
- Néhány esetben csak önkényesen megválasztott 0-ponthoz viszonyított **relatív skálán** tudjuk megadni (mérni) az értékeket (pl. belső energia; a folyóvíz magassága).

4

A termodinamikai folyamatok

- A termodinamikai folyamatok (utak) típusai:
 - **önként** (spontán) végbemegy vs. **kikényszerített**
 - **reverzibilis** (mindig egyensúlyi állapotokon át) vs. **irreverzibilis** (nem egyensúlyi állapotokon át)
 - **izoterm** (állandó hőmérsékleten, ehhez hőcsere kell a rendszer és környezete között, hőátvezető falak) vs. **adiabatikus** (a hőcsere nincs megengedve, adiabatus fal(ak) van(nak) a rendszerben)
 - **izobár:** állandó nyomáson (van a nyomás hatására elmozdítható/elmozduló fal, pl. a dugattyú)
 - **izoszter:** állandó térfogaton (a rendszer falai merevek, pl. az autokláv, kaloriméter-bomba)

5

Az energia

Az energia a rendszer munkavégző képessége.

- A rendszer energiáját a **munkavégzés** megváltoztatja.
 - A munkát végző rendszer energiája csökken.
 - A rendszeren végzett munka növeli a rendszer energiáját.
- A rendszer energiája **hőcsere** révén is változhat.
- A rendszer és környezete között lehet
 - hőközlés (+) vagy hőelvonás (-): ez a rendszercentrikus előjelmegállapodás!
 - A rendszerben lejátszódó folyamat lehet:
 - **endoterm** = hőelnyelő (+) vagy **exoterm** = hőtermelő (-)

6

I. A munka fogalma. Térfogati és egyéb hasznos munka.

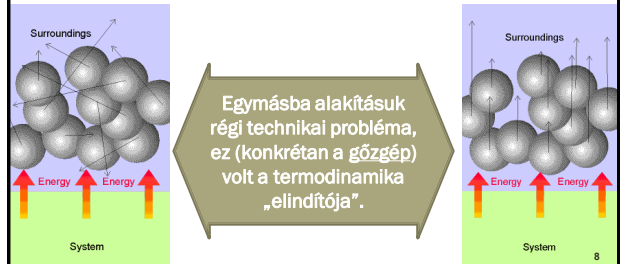
- A munka mindig egy intenzív és egy extenzív tényező szorzata.

A munka típusa	dw	Megjegyzések	Egységek
mechanikai munka	$F ds$	F a ható erő ds az elmozdulás (út)	N m
térfogati munka	$-p_{ex} dV$	p_{ex} a külső nyomás dV a térfogatváltozás	Pa m^3
felületi munka	$\gamma d\sigma$	γ a felületi feszültség $d\sigma$ a felületváltozás	Nm^{-1} m^2
nyújtási munka	$f dl$	f a feszítőerő dl a megnyúlás hossza	N m
elektromos munka	ϕdq	ϕ az elektromos potenciál dq a töltésváltozás	V C

7

II. A hő fogalma.

- A q hő és a w munka molekuláris értelmezése:
 - hő:** a molekulák kaotikus, azaz hőmozgása.
 - munka:** a molekulák rendezett mozgására épül.



III. A belső energia definíciója és molekuláris értelmezése.

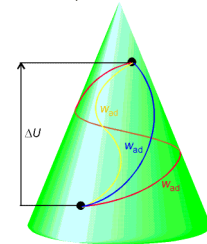
- A termodinamika precíz energiafogalmat igényel:
 - kizárja a rendszernek, mint makroszkopikus testnek a külső erőtől (mozgási) vagy erőtértől (gravitációs, elektromos, stb.) származó energiáját,
 - csak a rendszernek hőcserével és/vagy munkavégzéssel megváltozó energiátartalmát vizsgálja.
- Ez a **belső energia** (U): a rendszert alkotó atomok, molekulák kinetikus (rotációs, vibrációs, transzlációs) és (rendszeren belüli kölcsönhatási) potenciális energiája.
- [A külső erőtér okozta potenciális vagy a makroszkopikus mozgási energia nem része a belső energiának. Pl. a cukor égéshője, a tej „kalória-tartalma” azonos egy nyugvó polcon vagy a mozgó vonaton, fent a hegytetőn vagy lent a bányában.]

9

III. A belső energia definíciója és molekuláris értelmezése.

- Az U állapotfüggvény és **extenzív** sajátság (viszont az $n = 1$ mol-ra vonatkoztatott U_m már **intenzív!**).
- Abszolút értéke nem ismert, változásait számítjuk.

- Egységei:
 - $1 \text{ N m} = 1 \text{ joule (J)}$
 - $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$

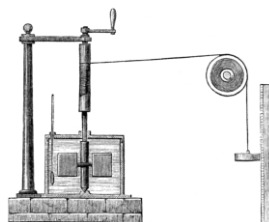


10

III. A belső energia definíciója és molekuláris értelmezése.



James Prescott Joule
(1818-1889)
angol fizikus



Joule berendezése a hő mechanikai egyenértékének meghatározására, 1845

11

IV. A termodinamika I. főtétele.

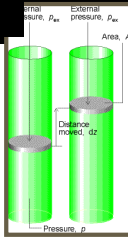
- Zárt rendszer belső energiája állandó, amíg azt munkavégzés vagy hőcsere nem változtatja meg.
 - A rendszer belső energiájának változását a végzett munka és a hőcsere mértéke adja meg:
 - $\Delta U = q + w$ (rendszercentrikus előjelekkel).
 - A belső energia ΔU megváltozása csak a kezdeti- és végállapottól függ:
 - $\Delta U = U_f - U_i$ (= állapotfüggvény)
 - Az energiamegmaradás elve:
 - energia a semmiből nem keletkezik és nem semmisül meg.
- Elsőfajú *perpetuum mobile* nem készíthető.

Nem levezethető: általános, kivétel nélküli tapasztalat!

12

IV. A termodinamika I. főtétele. Munkavégzés

- U változ(tat)ása:
 - munka(végzés) és/vagy
 - hőátmenet (hőcsere)
- Munkavégzés:**
 - A munka (általánosan) = erő × elmozdulás (Nm)
 $dw = -F dz$
 - A térfogati munka = nyomás × térfogatváltozás (liter×atm)
 $dw = -p_{ex} A dz = -p_{ex} dV$
 - A munka számítása: integrálással.
 - [A gázok térfogati munkájának leírása nagy segítséget jelent a termodinamika egzakt formalizmusában.]



13

IV. A termodinamika I. főtétele. Munkavégzés

- Most megismerjük a termodinamikai „út” tartamát: az út a folyamat megvalósításának körülményeit jelenti.
- A gázkiterjedés izoterm „útjai” [lesz adiabátikus is]:
 - Kiterjedés vákuummal szemben (szabad kiterjedés):
 $p_{ex} = 0$, ezért $w = 0$.
 - Kiterjedés állandó p_{ex} nyomással szemben:
 $p_{ex} = \text{állandó}$, ezért az integráljel elé kiemelhető:

$$w = -p_{ex} \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_{ex} (V_f - V_i) = -p_{ex} \Delta V$$

- Mindkét út **irreverzibilis**, nem egyensúlyokon át vezet.

14

IV. A termodinamika I. főtétele. Munkavégzés

Most megismerjük a termodinamikai „út” tartamát: az út a folyamat megvalósításának körülményeit jelenti.

- A gázkiterjedés izoterm „útjai” [lesz adiabátikus is]:
 - Kiterjedés mindig kiegyensúlyozott nyomással szemben,
 - reverzibilis**: mindig egyensúlyi állapoton át vezet, azaz már egy kis infinitézimális változás is visszafordít(hat)ja!

A p_{ex} állandóan változik, ezért nem emelhető ki, és mindig egyenlő a belső p nyomással.

Ha a kiterjesztés izoterm, akkor a p nyomás a $pV = nRT$ gáztörvényből számítható ($p = nRT/V$) és az egyenletbe behelyettesíthető.

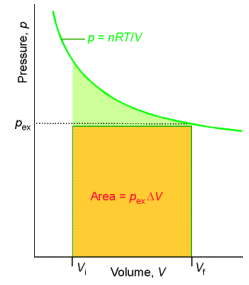
A kiterjedés izoterm, $T = \text{állandó}$, így az integráljel elé kiemelhető:

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p dV = -\int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

15

IV. A termodinamika I. főtétele. Munkavégzés

- Ez adja a rendszerből kinyerhető **maximális munkát**.
- A három esetet jól szemlélteti az ún. **munkadiagram**:
 - vákuummal szemben
 - állandó p_{ex} nyomással szemben**
 - izoterm reverzibilis úton**
- [Megjegyzés: Természetesen **állandó térfogatú rendszer esetén nincs térfogati munka!**]



$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p dV = -\int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

16

IV. A termodinamika I. főtétele. Hőcsere

- Hő (hőcsere, hőátmenet):**
 - (az egyszerűség kedvéért zárjunk ki mindenféle – térfogati, elektromos stb. – munkavégzést)
- A q hő (hőfelvétel vagy -leadás) állandó térfogat (izochor folyamat) esetén a rendszer U belső energiájának változásával egyenlő:

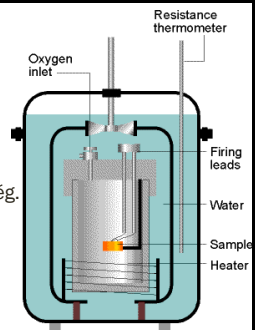
$$dU = dq_V \quad (\text{ahol } V \text{ állandó térfogatot jelent})$$

- A helyzet és a feladat egyszerű és világos: q -t állandó V mellett meg kell mérni.
- Ennek módszere a kaloritria, eszköze rendszerint a **bombakaloriméter**.

17

IV. A termodinamika I. főtétele. Hőcsere

- Bombakaloriméter:**
 - állandó térfogatú acéledény,
 - adiabátikusan szigetelt (nincs hőcsere a környezettel),
 - a bemért anyag a nagy oxigénfeleslegben, elektromos gyújtás hatására másodpercek alatt elég.
 - Mérjük a ΔT hőmérséklet-növekedést, s ha külön meghatározzuk a kaloriméter C hőkapacitását (ismert égéshőjű anyag elégetésével), akkor:



$$q = C \Delta T$$

18

IV. A termodinamika I. főtétele. Hőcsere

- A **hőkapacitás** (C_V és C_p) nagyon fontos fogalom!
- A C hőkapacitás annak mértéke, hogyan változik az U belső energia a hőmérsékletemelés hatására.
- Értéke függ az anyagi minőségtől és a körülményektől:
 - V -től és
 - p -től.
 - Két eset van: vagy V , vagy p állandó.

- Ha V állandó, akkor az ún. állandó térfogatú c_V hőkapacitás az U belső energia T szerinti parciális deriváltja:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

- [A parciális derivált (itt): egy változó hatásának mértéke az anyagi rendszer valamely értékére – a többi változó állandósága mellett.]

19

IV. A termodinamika I. főtétele. Hőcsere

- Az állandó térfogaton vett hőkapacitás „változatai”:
 - C_V : hőkapacitás (tetszőleges mennyiségre); extenzív
 - $C_{V,m}$: moláris hőkapacitás ($n = 1$ mol-ra); intenzív
 - c_V : fajlagos hőkapacitás (fajhő) (1 g-ra); intenzív

Substance	c_V kg ⁻¹ K ⁻¹	Substance	c_V kg ⁻¹ K ⁻¹
Aluminium	900	Ice	2100
Iron/steel	450	Wood	1700
Copper	390	Nylon	1700
Brass	380	Rubber	1700
Zinc	380	Marble	880
Silver	230	Concrete	850
Mercury	140	Granite	840
Tungsten	135	Sand	800
Platinum	130	Glass	670
Lead	130	Carbon	500
Hydrogen	14000	Ethanol	2400
Air	718	Paraffin	2100
Nitrogen	1040	Water	4186
Steam	2000	Sea water	3900

20

IV. A termodinamika I. főtétele. Hőcsere

- A hőkapacitás értéke tökéletes gázokra:
 - egyatomos gázokra: mivel $U_m = U_m(0) + 3/2 RT$, ezért $C_{V,m} = (\partial U_m / \partial T)_V = 3/2 R = [12,47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$
 - kétatomos molekulákra: $C_{V,m} = 5/2 R = [20,785 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$
 - nemlineáris sokatomos molekulákra: $C_{V,m} = 3R = [24,94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$

21

V. Az entalpia.

Entalpia, H : az állandó nyomáson végbemenő folyamatok leírására szolgáló állapotfüggvény.

- ΔH : az állandó nyomáson bekövetkező hőcsere, feltéve, hogy nincs egyéb munkavégzés.
- Definíciója: $H = U + pV$
- (A reakciók térfogatváltozása miatt megkerülhetetlen térfogati munkát tartalmazza U -hoz képest.)
- állapotfüggvény: $\Delta H = H_f - H_i$
- extenzív (viszont az $n = 1$ mol-ra vonatkoztatott H_m már intenzív!)
- abszolút értéke nem ismert, önkényes skála van.

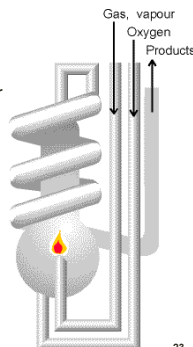
- [Fontos: ΔH az állandó **nyomáson**, míg ΔU az állandó **térfogaton** bekövetkező hőcsere.]

22

V. Az entalpia.

Az entalpiaváltozás meghatározása:

- l, s fázisban ΔV rendszerint kicsi, ekkor $H_m \approx U_m$.
- gázfázisban: **lángkaloriméter** (gáz+ O_2)
 - állandó nyomású csőspirál,
 - adiabatikus (hőszigetelt),
 - folytonos gáz + O_2 bevezetés,
 - folytonos égés,
 - folytonos égéstermék elvezetés.



23

V. Az entalpia.

- Az entalpia hőmérsékletfüggése: a $H = f(T)$ függvény meredeksége = **hőkapacitás állandó nyomáson**; C_p .
- A C_p változatai – mint a C_V esetén:
 - C_p : hőkapacitás (tetszőleges mennyiségre) – extenzív
 - $C_{p,m}$: moláris hőkapacitás ($n = 1$ mol-ra) – intenzív
 - c_p : fajlagos hőkapacitás (fajhő) (1 kg-ra) – intenzív

24

V. Az entalpia.

- A C_p hőkapacitás ismeretében számítható egy adott rendszer H entalpiája egy újabb hőmérsékleten:

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

- A gyakorlatban ennél fontosabb egy folyamat (egy kémiai reakció) ΔH entalpiaváltozásának változása a hőmérséklettel. Ez a változásban részt vevő anyagok hőkapacitásának felhasználásával, azok előjellel vett (algebrai) összegéből számítható:

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,m} dT$$

- A termokémiában ez lesz a **Kirchhoff-tétel**.

25

V. Az entalpia.

A kétféle hőkapacitás kapcsolata

- Tökéletes gázra** (lényegében csak gázoknál fontos):
 - a kétféle hőkapacitás különbsége: $C_p - C_V = nR$,
ill. 1 mol gázra: $C_{p,m} - C_{V,m} = R$
 - hányadosuk: $C_{p,m}/C_{V,m} = \gamma$ [**Poisson-állandó**].
 - Tökéletes gáz adiabatikus reverzibilis kiterjedésére $pV^\gamma = \text{áll.}$

Munka	tökéletes gázban	reális gázban
Atmoszférával szemben	van	van
Belső kötésekkel szemben	nincs	van

26

VI. A tökéletes gáz belső energiája.

A Joule-kísérlet.

- Ha $V \rightarrow V + dV$ (állandó T -n), akkor $U \rightarrow U'$, ez általános felírásmódban:

$$U' = U + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

- Ha T értéke $T + dT$ -re nő (állandó V -n), akkor [hasonlóan]:

$$U' = U + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

- Tegyük fel, hogy V és T változása is infinitezimális, így:

$$U' = U + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

- teljes differenciál:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

27

VI. A tökéletes gáz belső energiája.

A Joule-kísérlet.

A két parciális deriváltnak fizikai tartalma van:

- $(\partial U / \partial V)_T = \pi_T$, a **belső nyomás** (U változása V -vel).
- $(\partial U / \partial T)_V = C_V$, a **mólhő állandó térfogaton**.

Ezek alapján egyenletünk dU -ra: $dU = \pi_T dV + C_V dT$

- C_V mindig pozitív.
- π_T értéke várhatóan más lesz tökéletes és reális gáz esetén. Az utóbbiakban a részecskék közötti vonzó és taszító erők következtében van belső nyomás, tökéletes gázban nincs.

28

VI. A tökéletes gáz belső energiája.

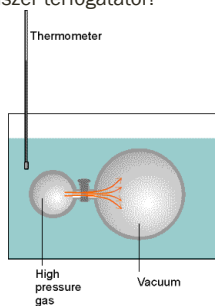
A Joule-kísérlet.

- Joule-kísérlet:** hogyan függ U a rendszer térfogatától?

- A gáz vákuummal szemben izoterm úton expandált: Joule *nem tapasztalt hőmérséklet-változást*.

- Következtetése: U nem függ a térfogattól, azaz $(\partial U / \partial V)_T = \pi_T = 0$ (tökéletes gáz esetén igaz).

- Ez a kísérlet ugyan pontatlan volt, de Joule a kis hibák miatt jó következtetésre jutott.



29

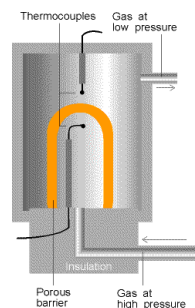
VII. A reális gázok belső energiája és entalpiája. A Joule-Thomson-kísérlet.

- A gáz fojtáson (porózus falon) át expandál: kiterjedés közben lehül (**hőszigetelt**, azaz **adiabatikus** fel-tételek mellett). Ez az ún. **Joule-Thomson-hatás**.

- Mértéke: az adiabatikus **Joule-Thomson-együttható** (μ):

$$\mu = (\partial T / \partial p)_H$$

- a nyomásváltozás okozta hőmérsékletváltozás mértéke. Ennek nagy gyakorlati jelentősége van.



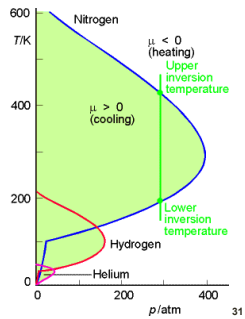
VII. A reális gázok belső energiája és entalpiája. A Joule–Thomson-kísérlet.

- Reális gázoknál μ rendszerint nem 0. Értéke a hőmérséklettől is függ, sőt előjelet is válthat:

- ha $\mu > 0$, akkor a gáz kiterjedéskor **lehűl**,

- ha $\mu < 0$, akkor a gáz kiterjedéskor **felmelegszik**.

- A T_i inverziós hőmérséklet alatt μ mindig < 0 ,
 - de van egy másik T_i is, ahol μ ismét előjelet vált.

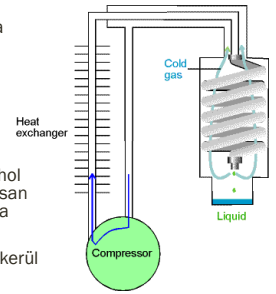


31

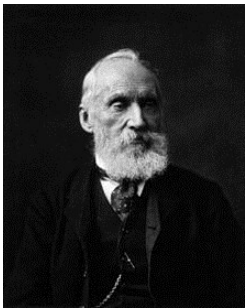
VII. A reális gázok belső energiája és entalpiája. A Joule–Thomson-kísérlet.

- A Joule–Thomson-hatás és a kompressziós hűtőgépek:

- Elektromos munkával a kompresszorban összesűrítjük a gázt, ekkor felmelegszik.
- A külső/hátsó hűtőbordákon a komprimált gáz lehül a szoba hőmérsékletére (ekkor „fűti” a szobát).
- A szobahőfokú sűrített gázt bevezetjük a belső hűtőtérbe, ahol az főtáson keresztül adiabatikusan kiterjed: maga is lehül, egyúttal a hűtőteret is lehűti.
- A lehűlt, kis nyomású gáz visszakerül a kompresszorba és a ciklus kezdődik előlről.



32



William Thomson
(1824-1907)
ír matematikus, fizikus



Lord Kelvin szobra
Belfast, Botanikus kert

33