

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.
- VIII. Gázok cseppfolyósítása.

1

Termodinamika

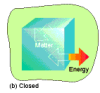
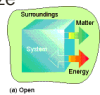
- A termodinamika görög eredetű szó: régen hőtan
 - hő + erő által kiváltott mozgás
- Besorolása a természettudományokban:
 - eredetileg csak fizikai (nem-reaktív) változások leírására
 - kémiai (reaktív) változásokra: kémiai termodinamika (ezeket fizikai változások is kísérik)
- Két ága:
 - **egyensúlyi termodinamika: (az idő nem tényező)**
 - irreverzibilis (nem egyensúlyi) termodinamika (az időfaktort is vizsgálja)
- Két leírasmódja:
 - **klasszikus (általános, formális, leíró) termodinamika**
 - statisztikus termodinamika (+ kvantumkémia is)

2

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



3

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)

4

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 **anyag-mennyiségre (/mol)** átszámítva intenzív sajátságokat kapunk (pl. sűrűség kg/m^3 , 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).

5

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, adiabatikus 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)

6

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.
- Munkaféleségek:
 - mechanikai ($w = Fs$), térfogati, felületi, nyújtási, elektromos stb.
- 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 (-)
 - (*később lesz exergonikus és endergonikus jelleg.*)

7

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

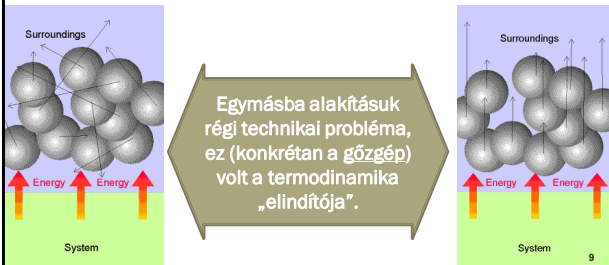
- A munka mindig egy intenzív és egy extenzív tényező szorzata.

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

8

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.



9

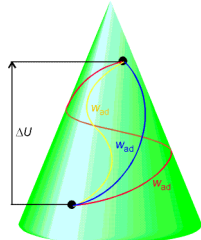
III. A belső energia definíciója és molekuláris értelmezése.

- A termodinamika precíz energiafogalmat igényel:
 - kizárja a rendszernek, mint makroszkopikus testnek a külső erőttől (mozgási) vagy erőterttől (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, translációs) és (rendszeren belüli kölcsönhatási) potenciális energiája.
 - [A külső erőter 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.]

10

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.



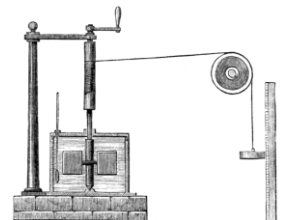
- Egységei:
 - 1 N m = 1 joule (J)
 - 1 cal = 4,184 J

11

III. A belső energia definíciója és molekuláris értelmezése.



James Prescott Joule
(1818-1889)
angol fizikus



Joule berendezése a hő mechanikai egyenértékének meghatározására, 1845

12

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.

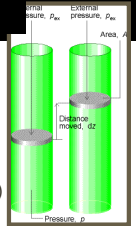
Nem levezethető: általános, kivétel nélküli tapasztalat!

13

IV. A termodinamika I. főtétele.

Munkavégzés

- U változ(tat)ása:
 - munka(végzés) és/vagy
 - hőátmenet (hőcsere)
- **Munkavégzés:**
 - A munka (általános) = erő \times elmozdulás (Nm)
 - $dw = -F dz$
 - A térfogati munka = nyomás \times térfogatváltozás (liter \times 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.]



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 *adiabatikus 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.

15

IV. A termodinamika I. főtétele.

Munkavégzés

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

- A gázkiterjedés izoterm „útjai” [lesz *adiabatikus 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, $T = \text{áll.}$, így az integráljel elé kiemelhető:

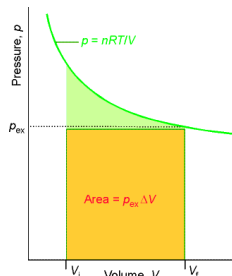
$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

16

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!]



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

17

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:

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

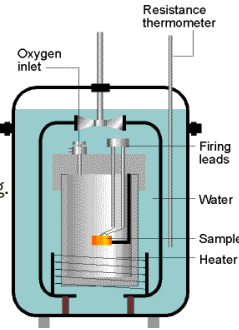
- A helyzet és a feladat egyszerű és világos: q -t állandó V mellett meg kell mérni.
- Ennek módszere a kalorimetria, eszköze rendszerint a **bombakaloriméter**.

18

IV. A termodinamika I. főtétele. Hőcsere

- Bombakaloriméter:**
 - állandó térfogatú acéledény,
 - adiabatikusan 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:

$$q = C \Delta T$$



19

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:

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

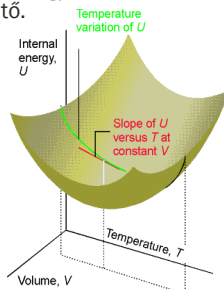
- [A parciális derivált (itt): egy változó hatásának mértéke az anyagi rendszer valamely értékére – a többi változó állandósága mellett.]

20

IV. A termodinamika I. főtétele. Hőcsere

- Az U hőmérséklet- és térfogatfüggése: a C_p versus T , illetve C_p versus V -görbe – vagy a felület – adott pontjához húzott érintő.
- Ábrázolhatjuk:
 - csak a T -függést vagy
 - a T - és V -függést is.

Substance	c_V $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	Substance	c_V $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
Aluminum	900	Ice	2100
Iron/steel	450	Wood	1700
Copper	390	Nylon	1700
Brass	360	Rubber	1700
Zinc	380	Marble	950
Silver	230	Concrete	850
Mercury	140	Granite	840
Tungsten	135	Sand	800
Platinum	130	Glass	870
Lead	130	Carbon	500
Hydrogen	14000	Ethanol	2400
Air	718	Paraffin	2100
Nitrogen	1040	Water	4186
Steam	2000	Sea water	3900



21

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

- A hőkapacitás közvetlen jelentései:

- az $U = f(T)$ változás együtthatója: $dU = C_V dT$
- ha C_V (ΔT -ben) nem függ T -től: $\Delta U = C_V \Delta T$
- mivel $\Delta U = q_V$ ezért: $q_V = C_V \Delta T$

Éz utóbbi a (bombakaloriméteres) C_V mérés alapja.

- Nagy C_V : sok hőközlés (vagy elvonás) ellenére csak kicsiny a hőmérsékletváltozás. Ilyen pl. a víz, a jégakku.

22

IV. A termodinamika I. főtétele. Hőcsere

- C_V hőkapacitás és $U(T_1)$ ismeretében kiszámítható egy adott rendszer U belső energiája egy másik T_2 hőmérsékleten:

$$U(T_2) = U(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

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

$$\Delta U(T_2) = \Delta U(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_{V,m} dT$$

- A helyzetet bonyolíthatja a hőkapacitások hőmérsékletfüggése: $C_V = a + bT + c/T^2$ (de ez kis ΔT esetén elhanyagolható)

23

IV. A termodinamika I. főtétele. Hőcsere

- A hőkapacitás molekuláris értelmezése:

- 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:

$$C_{V,m} = 3R = [24,94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

- A hőkapacitás értékek fontosak, mert **pontosak**, és így a különböző termodinamikai mennyiségek számítására jól és széleskörűen használják őket!

24

V. Az entalpia.

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

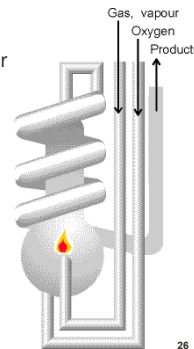
- ΔH : az állandó nyomáson bekövetkező hőcsere, feltéve, hogy nincs egyéb munkavégzés.
- Definíciója: $H = U + pV$
 $dH = dU + d(pV)$
 $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$
- (A reakciók térfogatváltozása miatt megkerülhetetlen térfogati munkát tartalmazza U -hoz képest.)
- állapotfüggvény: $\Delta H = H_f - H_i$
- 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.]

25

V. Az entalpia.

Az entalpiaváltozás meghatározása:

- I, s fázisban ΔV rendszerint kicsi, ekkor $H_m \approx U_m$.
- gázfázisban: lángkaloriméter (gáz+ O_2)
 - állandó nyomású csőspirál,
 - adiabaticus (hőszigetelt),
 - folytonos gáz + O_2 bevezetés,
 - folytonos égés,
 - folytonos égéstermék elvezetés.
- Később meglátjuk [**Hess-tétel**], miért elégéses gyakran az egyes anyagok égéshőjének (égési entalpia) mérése
 - vagy állandó V (bombakaloriméter),
 - vagy állandó p (lángkaloriméter) mellett.



26

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 g-ra) – intenzív
- A C_p jelentése, (akárcsak C_v esetén, csak most $p = \text{áll.}$):
 - $dH = C_p dT$
 - $\Delta H = C_p \Delta T$
 - $q_p = C_p \Delta T$
- A C_p gyakran függ a T -től: $C_{p,m} = a + bT + c/T^2$.

27

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:

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

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

28

V. Az entalpia.

A kétféle hőkapacitás kapcsolata

- Melegítéskor a testek kiterjednek, az ezzel járó térfogati munka révén a testet melegítő hő egy részét átadják a környezetnek. Ezért a térfogat növekedéssel járó állandó nyomású C_p hőkapacitás nagyobb, mint a térfogatváltozás nélküli hőmérséklet-emelkedést jellemző, állandó térfogaton mért C_v .
- **Reális gázokban** le kell győzni az intermolekuláris erőket is.

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

29

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 adiabaticus reverzibilis kiterjedésére $pV^\gamma = \text{áll.}$

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

30

VI. A tökéletes gáz belső energiája. A Joule-kísérlet.

- Az, hogy egy rendszer U belső energiája, illetve H entalpiája függ a T hőmérséklettől, a két termodinamikai mennyiség fizikai tartalmának ismeretében nyilvánvaló. Ezt a függést fejezik ki a hőkapacitások, C_p és C_v .
- Természetesen felmerül a kérdés: függenek-e ezek az értékek más p , V állapotjelzőktől is? Azaz: hogyan változik a rendszer U belső energiája, ha változtatjuk T -t vagy V -t vagy p -t?
- A 3 állapotjelzőből elég 2 hatását vizsgálni, mivel a harmadik ezekkel „kényszerkapcsolatban” van. Most pl.:
 - V és
 - T hatását elemezzük.
- [Megmutatjuk, hogy a matematika módszerével hogyan építhető, művelhető a termodinamika.]

31

VI. A tökéletes gáz belső energiája. A Joule-kísérlet.

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

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

$$U' = U + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$
- Mivel U' és U különbsége is igen kicsiny, ezért:

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

32

VI. A tökéletes gáz belső energiája. A Joule-kísérlet.

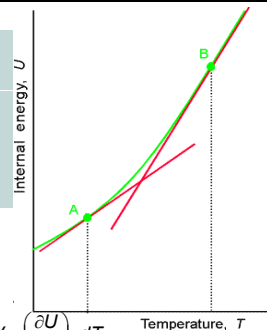
- Ez a teljes differenciál sajátosság megjelenítése:
 - U változása V és T változásának mértékétől függ, az egyes arányossági tényezők a parciális deriváltak.
 - Ezt 3 dimenziós koordináta-rendszerben még szemléletesen ábrázolhatjuk:

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

33

VI. A tökéletes gáz belső energiája. A Joule-kísérlet.

- A teljes differenciál jelleg a 3D koordináta-rendszerben:
- Az egyik-, illetve a másik hatása a felület metszete egy síkkal, ez pedig egy 2D koordináta-rendszerben:



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

34

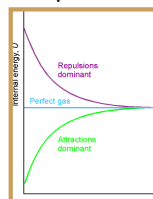
VI. A tökéletes gáz belső energiája. A Joule-kísérlet.

A két parciális deriválnak 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: $dU = \pi_T dV + C_v dT$

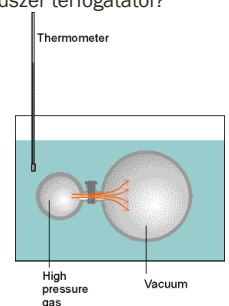
- C_v mindig pozitív.
- π_T értéke várhatóan más lesz tökéletes és reális gáz esetén. Az utóbbiakban a részecskék közötti vonzó és taszító erők következtében van belső nyomás, tökéletes gázban nincs.



35

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.
- Később a **Joule-Thomson-kísérlet** hozott pontos eredményt.



36

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

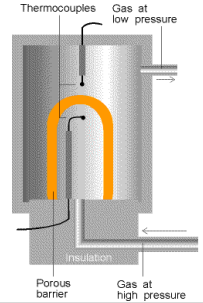
- **Adiabatikus változások:** eddig megengedtük a hőcserét a rendszer és környezete között, most nem.
- Az **adiabatikus gázkiterjedés munkája** (most nem vákummal szemben): a kiterjedő reális gáz nem tud hőt felvenni a környezetéből, azért **lehidek**. Következésképp az **adiabatikus kiterjedés nem izoterm!**
- [Ez a molekuláris szemléletből is következik:
 - kitágulásakor a gázmolekulák közötti vonzóerőket le kell győzni, ezt a gáz U belső energiája fedezi,
 - a pV szorzat függ a nyomástól, p_1V_1 és p_2V_2 szorzat viszonya is változik. E kettő aránya szabja meg μ értékét.]

37

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

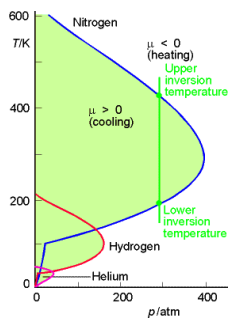
- Gázok adiabatikus kiterjedése: izoentalpiás [*nem izoterm*] folyamatok.
- A gáz fojtáson (porózus falon) át expandál: kiterjedés közben lehül (**hűsítgetelt**, azaz **adiabatikus fel-tételek** mellett). Ez az ún. **Joule–Thomson-hatás**.
- Mértéke: az adiabatikus **Joule–Thomson-együttható** (μ):

$$\mu = (\partial T / \partial p)_H$$
- 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 **lehidek**,
 - 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.



39

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

- A μ (Joule–Thomson-együttható) közvetlen meghatározása:
 - a kismértékű Δp nyomásváltozás hatására bekövetkező ΔT hőmérsékletváltozást mérjük, ebből μ közvetlenül számolható: $\mu = \Delta T / \Delta p$.
 - Egy példa: levegőnél $\Delta p = -200 \text{ atm} \rightarrow \Delta T = -45 \text{ K}$. (Az iparban ilyen nagymértékű változásokat célszerű megvalósítani. Pontos mérésekben ennél kisebb változásokat alkalmaznak.)
 - Vannak közvetett μ mérési módszerek is.

40

VIII. A gázok cseppfolyósítása.

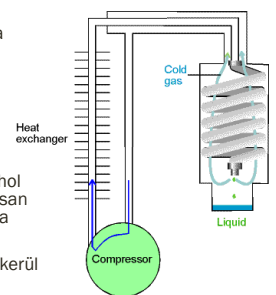
- **Linde módszerével:** a több lépcsőben (ismételten) végrehajtott Joule–Thomson-lehűtés.
 1. A gáz lehűtése inverziós hőmérséklete alá.
 2. A gáz összenyomása, az ekkor keletkező hő kompenzálása hűtéssel (izoterm kompresszió)
 3. A gáz adiabatikus expandálása, ennek során lehül (Joule–Thomson-hatás).
 4. A 2. és 3. lépést egyre alacsonyabb hőmérsékleten többször megismétlik, addig, amíg a gáz végül cseppfolyósodik.
- Az eljárást nagyipari méretekben alkalmazzák.

41

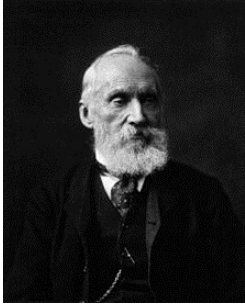
VIII. A gázok cseppfolyósítása.

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

1. Elektromos munkával a kompresszorban összesűrítjük a gázt, ekkor felmelegszik.
2. A külső/hátó hűtőbordákon a komprimált gáz lehül a szoba hőmérsékletére (ekkor „fűti” a szobát).
3. A szobahőfokú sűrített gázt bevezetjük a belső hűtőtérbe, ahol az fojtáson keresztül adiabatikusan kiterjed: maga is lehül, egyúttal a hűtőtérrel is lehűti.
4. A lehült, kis nyomású gáz visszakerül a kompresszorba és a ciklus kezdődik előlről.



42



William Thomson
(1824-1907)
ír matematikus, fizikus



Lord Kelvin szobra
Belfast, Botanikus kert

43