

## A TERMODINAMIKA I. FŐTÉTELE

Belső energia: megmaradó mennyiség egy izolált rendszerben  
(energiamegmaradás törvénye)

→ mikroszkópikus kifejezését láttuk

Izolált rendszer falai: sem munkavégzés, sem a rendszer állapotának munkavégzés nélküli megváltoztatása nem lehetséges.

A rendszer állapotának munkavégzés nélküli megváltoztatása? Hő ...

### MUNKA

Munkavégzés adiabatikus fallal körülvelt testen – a test állapota csak munkavégzés által változhat! (Ezek a testek legyenek olyanok, mint amit már definiáltunk ...)

→ Mi változhat? Sok minden (állapotjelzők), s természetesen a belső energia is.

*Joule kísérletein (1843-1848) alapuló megfigyelés:*  
(James Prescott Joule, brit fizikus, 1818-1889)

Adiabatikus fallal körülvelt rendszerben, azonos kiindulási állapotból (A) a testek ugyanannyi munka végzése által (bármilyen fajtájú munka is legyen az) jutnak el ugyanabba a végállapotba (B). Azaz, a befektetett munka mennyisége csak az állapotoktól (A és B) függ. A befektetett munka által létrehozott energiakülönbség jellemző a két állapotra!

*Más megfogalmazásban:*

Egy adiabatikus termodinamikai rendszeren végzett munka egyenlő a rendszer belső energiájának megváltozásával. A rendszer belső energiája csak a rendszer termodinamikai állapotától függ (amit az állapotjelzők írnak le egyértelműen).

## HŐ

Cseréljük ki a rendszert körülvevő adiabatikus falat nem-adiabatikusra!

Megfigyelés: a rendszer állapota munkavégzés nélkül is megváltoztatható!

A rendszer A állapotából B állapotába történő munkavégzés nélküli megváltoztatását (s vele a belső energia megváltoztatását) egy munkavégzés nélküli energiaátviteli mód, a hő biztosítja!

## MUNKA ÉS HŐ

**A munka: energiaátviteli mód a rendszer és környezete között.**

Általános differenciális alakja (lassú, súrlódás nélküli folyamatokra):

$$dw = ydx$$

ahol  $dw$  a munka,  $y$  az általánosított erő,  $dx$  az általánosított elmozdulás.

Mértékegysége: J

*Konvenció:* a rendszeren végrehajtott munka pozitív. Ez a rendszer energiáját növeli. A rendszer által a környezeten végrehajtott munka előjele negatív.

*Mikroszkópikus kép:* rendezett energiacsere? Két probléma is van.

→ Nem feltétlenül rendezett. Rendezett, ha mi irányítjuk! De a rendszer maga is tud munkát végezni (vagy a környezet a rendszeren), s ilyenkor kérdéses rendezett energiacseréről beszélni (pl. gázképződéssel járó reakciók ...).

→ Energiacsere? Igen, energia megmaradás elve miatt! Nem abban az értelemben, ahogy a hőnél látjuk majd!

## Példák:

→ térfogati munka:

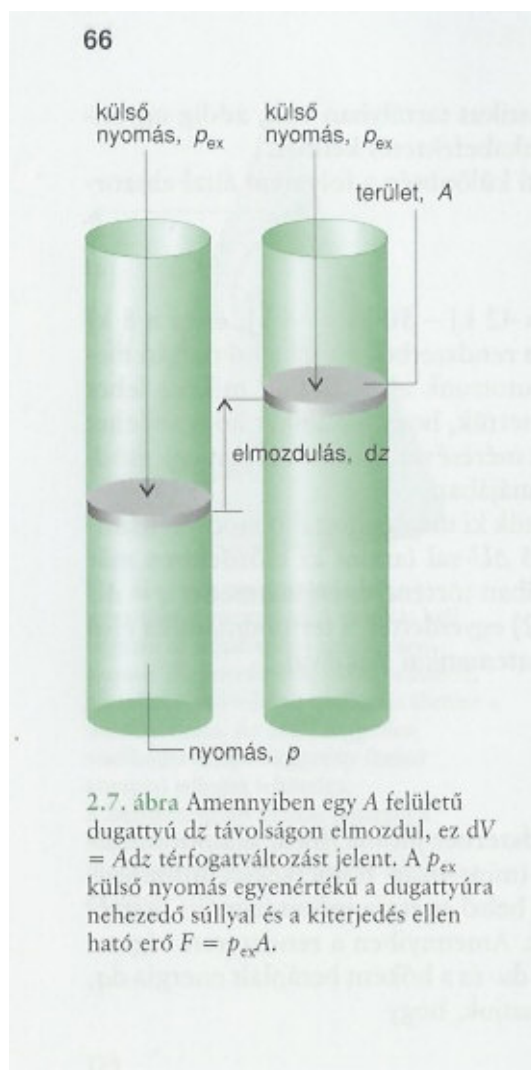
$$dw_{\text{térfogati}} = -p_{\text{külső}} dV$$

ha  $dV < 0$ , a testet összenyomjuk,  $dw > 0$ , stb.

$p_{\text{külső}}$ : külső nyomás

A rendszeren a külső nyomás végez munkát, vagy a rendszer munkát végez a külső nyomással szemben.

Példa: gáz kiterjedése egy dugattyú ellenében  
ÁBRA, Atkins 2.7.

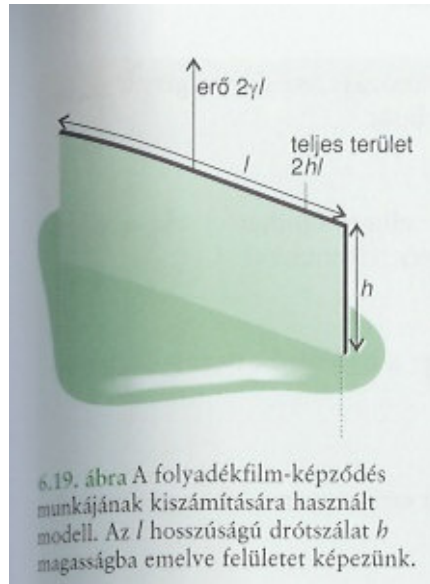


→ felület megnöveléséhez szükséges munka:

$$dw_{\text{felületi}} = \gamma dA$$

( $\gamma$  felületi feszültség ellenében (vagy által)  $dA$  felület változás)

ÁBRA Atkins: 6.19



→ elektromos munka:

$$dw_{\text{elektromos}} = -\phi dq$$

( $dq$  töltés transzfere  $\phi$  elektromos potenciálú helyre, később galvánecellán vagy egy galvánecella által végzett munka)

→ kémiai reakció munkája:

$$dw_{\text{kémiai}} = X_{T,V(p)} d\xi$$

Termodinamikai tárgyalás szempontjából hasznos felosztás:

Munka = térfogati munka + egyéb munka

Egyelőre a térfogati munkát vizsgáljuk!

## A hő: energiaátviteli mód a rendszer és környezete között.

A hő a belső energia megváltozásának azon részével egyenlő, amely a munka végzéséből származó részen felül marad. Mértékegysége: J

*Konvenció:* a rendszer által hő formájában felvett energia előjele pozitív. Ez a rendszer energiáját növeli. A rendszer által a környezetnek leadott hő előjele negatív.

*Mikroszkópikus kép:* a környezet és a rendszer eltérő átlagsebességgel (energiával) rendelkező molekuláinak ütközései során átadott energia.

*Szemléltető folyamat:*

Egy TD-i rendszer (X) állapota A-ról B-re változik, úgy, hogy közben munkavégzés történik és hőt is felvesz. A hőt egy hőtartályból veszi fel, mely állandó hőmérsékletű, és nem végez munkát.

A teljes rendszer (X + hőtartály) belső energiájának változása:

$$w_X = (U_B - U_A) + (U_B' - U_A')$$

ui. a hőt egyik rész leadja, a másik felveszi.

Továbbá:

$$(U_B' - U_A') = q_{\text{tartály}} = -q_X$$

Összességében:

$$(U_B - U_A) = w_X + q_X$$

## Munka és hő: a tótulajdonos analógiája (Callen)

## A BELSŐ ENERGIA MEGVÁLTOZÁSA, A TERMODINAMIKA I. FŐTÉTELE

$$dU = \delta w + \delta q$$

ahol  $\delta$  jelzi, hogy nem a  $w$  vagy a  $q$  függvény infinitezimális változásáról (differenciáljáról) van szó, hanem egy *folyamathoz* tartozó kicsiny  $w$  vagy  $q$  hozzájárulásokról, aminek összege, mindazonáltal, egy állapotfüggvény infinitezimális kis megváltozását adja. A TD I. főtétele véges változásokra:

$$\Delta U = w + q$$

Tehát a belső energia megváltozásáról van szó az I. főtételeben. Véges változások és az infinitezimális forma kapcsolata:

$$\Delta U = U_B - U_A = \int_A^B dU$$

*A belső energia állapotfüggvény, megváltozása független attól az úttól, amelyen a rendszer A állapotból B állapotba jut.*

**(Állapotfüggvény: a termodinamikai rendszer állapotára jellemző függvény, melynek értéke az állapotot egyértelműen leíró állapotjelzőktől függ. Megváltozása független attól az úttól, amelyen a rendszer az egyik állapotából a másik állapotába jut.)**

A  $\rightarrow$  B  $\rightarrow$  C változásra:

$$\int_A^B dU + \int_B^C dU = (U_B - U_A) + (U_C - U_B) = (U_C - U_A) = \int_A^C dU$$

A  $\rightarrow$  B  $\rightarrow$  A változásra (körfolyamatra):

$$\oint dU = 0$$

A hő és a munka NEM állapotfüggvények, infinitezimális kis hozzájárulásaik integrálja függ az A  $\rightarrow$  B változás során bejárt úttól! A hő és a munka útfüggő mennyiségek, útfüggvények. Értékük körfolyamatra általában nem nulla!

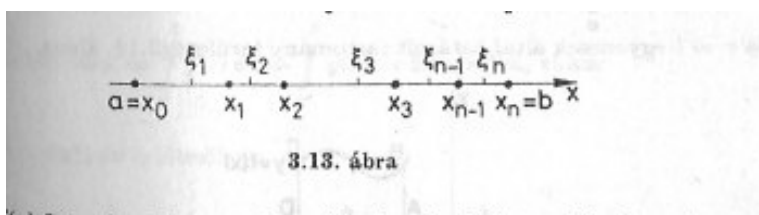
## MATEMATIKAI KÖZBEVETÉS: INTEGRÁLÁS

Bronstejn-Szemengyajev: Matematikai Zsebkönyv

Legyen  $f(x)$  az  $[a, b]$  intervallumon értelmezett korlátos függvény,  $a < b$ . Osszuk fel az  $[a, b]$  intervallumot az  $x_i$  ( $i=0, 1, 2, \dots, n$ ) osztópontokkal „elemi” intervallumokra:  $a < x_0 < x_1 < \dots < x_n < b$ . Jelöljük a felosztást  $Z$ -vel. Az elemi intervallumok mindegyikében vegyünk fel egy tetszőleges  $\xi_i$  közbülső helyet ( $x_{i-1} < \xi_i < x_i$ ). A

$$\sigma(Z) = \sum_{i=1}^n f(\xi_i)(x_i - x_{i-1})$$

számot a  $Z$  felosztáshoz tartozó integrálközelítő összegnek nevezzük.



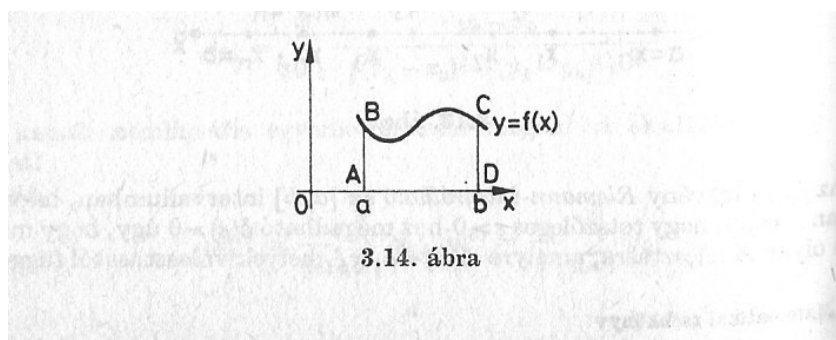
Az  $f(x)$  függvény Riemann-integrálható az  $[a, b]$  intervallumon, ha van olyan  $I$  szám, hogy tetszőleges  $\varepsilon > 0$  számhoz megadható  $\delta(\varepsilon) > 0$  úgy, hogy minden olyan  $Z$  felosztásra, amelyre  $\Delta(Z) < \delta$ , ( $\Delta(Z) = \max(x_i - x_{i-1})$ ) a  $\xi_i$  helyek választásától függetlenül  $|\sigma(Z) - I| < \varepsilon$  teljesül. Az  $I$  számot az  $f(x)$   $[a, b]$  intervallumon vett határozott integráljának nevezzük.

$$I = \int_a^b f(x) dx$$

Itt  $x$  az integrációs változó,  $a$  és  $b$  az integrálás alsó, illetve felső határa.

### Geometriai interpretáció:

Ha az  $[a, b]$  intervallumon  $f(x) \geq 0$ , akkor az  $I = \int_a^b f(x) dx$  az  $x$ -tengely, az  $f(x)$  gráfja, valamint az  $x=a$  és az  $x=b$  egyenesek által határolt tartomány területe.



A határozott integrál tulajdonságairól majd legközelebb!

## A térfogati munka

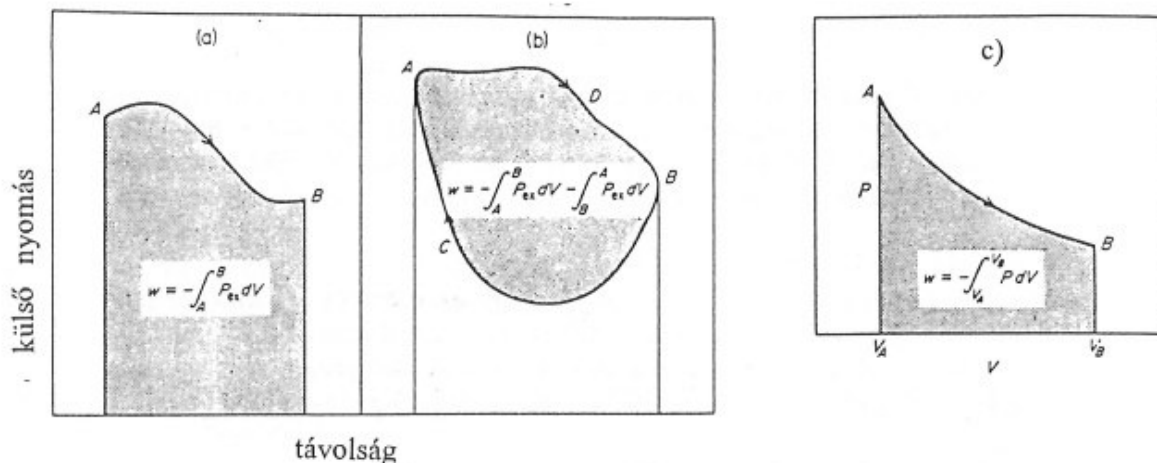
$$dw_{\text{térfogati}} = -p_{\text{külső}} dV$$

Útfüggő mennyiség:

$$w_{\text{térfogati}} = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{külső}} dV$$

Szemléltetése  $p$ - $V$  diagramon. A munka a bejárt állapotok által megadott görbe alatti terület nagyságával arányos.

ÁBRA: RM 2.1.



2.1. ábra A térfogati munka a  $p$ - $V$ -diagramon a)  $A \rightarrow B$  folyamat, b) körfolyamat, c) izoterm, reverzibilis folyamat

3 folyamat, 3 különböző munka. Vegyük észre, a körfolyamat esetét is! A hó is útfüggő!

Hogyan viszonyul a külső nyomás a belső nyomáshoz?

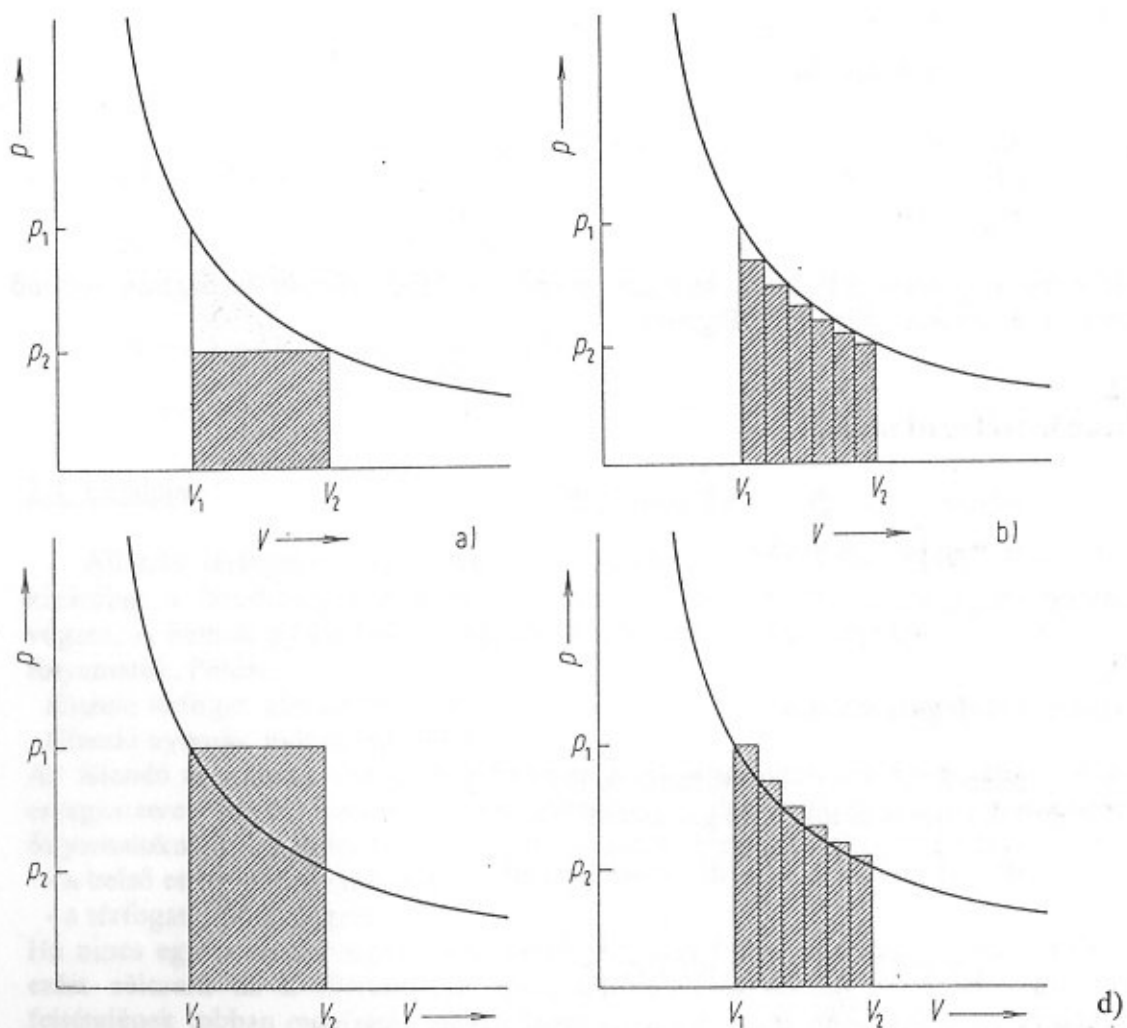
Fontos eset az, amikor csak infinitezimálisan kis mértékben tér el attól!

*Következmény:* a rendszer egyensúlyi állapotok sorozatán keresztül halad végtelenül lassan az egyik állapotból, a másik állapotba. Ez az idealizált folyamat a reverzibilis folyamat. A reverzibilitás kérdése felmerül majd a II. főtétellel kapcsolatban is.



Reverzibilis munka – irreverzibilis munka összehasonlítása tágulásra, összenyomásra:

ÁBRA: RM 2.2.



2.2. ábra Irreverzibilis térfogati munka tágulásnál a) és b), és összenyomásnál c) és d)

a) és b)  $p_{\text{belső}} > p_{\text{külső}}$ , tágulás  
 c) és d)  $p_{\text{belső}} < p_{\text{külső}}$ , összenyomás

A rendszer által végzett reverzibilis munka maximális, a rendszeren végzett reverzibilis munka minimális!

## Térfogati munka és a hő különböző esetekben

Megjegyzés: A térfogati munka néhány általános esetben egyszerűen, néhány esetben azonban csak modellekre számítható. A hő számításához mindezen felül szükséges az I. főtétel és a belső energia megváltozásának ismerete is! A belső energia pontos alakját csak ideális gázra ismerjük, így a hőt is csak erre a modellre tudjuk számítani a következő példákban.

### *Szabad kiterjedés*

$p_{\text{külső}}=0$ , vákuummal szembeni kiterjedés  $\rightarrow w=0$   
(irreverzibilis folyamat)

### *Izochor térfogati munka*

$V = \text{állandó} \rightarrow dV=0 \rightarrow w=0$

Példák: folyamatok, reakciók állandó térfogaton  
(reverzibilis vagy irreverzibilis folyamat)

Ideális gázra (1 móltra):  $U = \frac{3}{2}RT = \frac{3}{2}pV$

Ha tehát a folyamat során nő a nyomás:  $\Delta U = \frac{3}{2}\Delta pV$

Mivel  $w=0$ , az eredmény:  $q = \frac{3}{2}\Delta pV$

### *Izobár térfogati munka*

$p$  (és  $n$ ) = állandó (reverzibilis vagy irreverzibilis folyamat)

$$w_{\text{térfogati}} = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{külső}} dV = -p_{\text{külső}} \int_{V_1}^{V_2} dV = -p_{\text{külső}} (V_2 - V_1)$$

Ideális gázra (1 móltra):  $U = \frac{3}{2}RT = \frac{3}{2}pV$

Ha tehát a folyamat során változik a térfogat:  $\Delta U = \frac{3}{2} p \Delta V$

Így:  $q = \Delta U - w = \frac{3}{2} p \Delta V + p \Delta V = \frac{5}{2} p \Delta V$

## Izoterm térfogati munka

$T$  (és  $n$ ) = állandó

Állapotegyenlet kell  $p$ ,  $V$ ,  $T$  kapcsolatának ismeretéhez.

1. modell: ideális gáz  
(reverzibilis folyamat)

$$\begin{aligned}w_{\text{térfogati}} &= -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{külső}} dV = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{belső}} dV \\ &= -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ &= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}\end{aligned}$$

Ugyanerre a modellre:

Mivel  $T = \text{állandó}$ , ezért  $\Delta U = 0$ .

Így  $-w = q$

2. modell: van der Waals reális gáz  
(reverzibilis folyamat)

$$\begin{aligned}w_{\text{térfogati}} &= -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{külső}} dV = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{belső}} dV \\ &= -\int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \right) dV\end{aligned}$$

## Izoterm-izobár térfogati munka

$p, T = \text{állandó}$

Mi változhat akkor, ami a térfogat változását okozza?

Modell: ideális gáz (reverzibilis folyamat)

$$\begin{aligned}w_{\text{térfogati}} &= - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{külső}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{belső}} dV \\ &= - p_{\text{belső}} \int_{V_1}^{V_2} dV = - p_{\text{belső}} \int_{V_1}^{V_2} d \left( \frac{nRT}{p_{\text{belső}}} \right) = \\ &= - p_{\text{belső}} \frac{RT}{p_{\text{belső}}} \int_{n_1}^{n_2} dn = - RT(n_2 - n_1)\end{aligned}$$

Példa: gázképződés

A hő: ld. az izoterm esetet ideális gázra.

Másik példa: kémiai reakció, ideális gázok (reverzibilis folyamat)!

$$\begin{aligned}w_{\text{térfogati}} &= - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{külső}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{belső}} dV \\ &= - p_{\text{belső}} \int_{V_1}^{V_2} dV = - p_{\text{belső}} \int_{V_1}^{V_2} d \left( \frac{nRT}{p_{\text{belső}}} \right) \\ &= - p_{\text{belső}} \frac{RT}{p_{\text{belső}}} \int_{n_1}^{n_2} dn = - RT \int_{\xi_1}^{\xi_2} \sum_B \nu_B d\xi \\ &= - RT \sum_B \nu_B \int_{\xi_1}^{\xi_2} d\xi = - \left( RT \sum_B \nu_B \right) \Delta \xi = - p \Delta_r V \Delta \xi\end{aligned}$$

ahol

$\Delta_r V = \sum_B \nu_B V_B$  a reakció térfogatváltozása,  $V_B$  az ideális gáz moláris térfogata.

## Még egyszer a mikroszkópikus képről

*Munka*: energiacsere a rendszer és környezete között, mely nem az individuális molekulák közötti ütközésből származik, hanem a rendszer és környezete határa tulajdonságának (méretének, elektromos tulajdonságainak) megváltozásából. Ha ez a megváltozás végtelenül lassú és egyensúlyi állapotok sorozatán keresztül történik, reverzibilis munkáról beszélünk.

Példa: ideális gáz molekuláinak átlagos sebessége megváltozik a gázt tartalmazó tartály falának végtelenül lassú elmozdítására (pl. összenyomás). Az átlagos sebesség változásával változik a hőmérséklet, és így a belső energia is!

*Hő*: a rendszer és környezete között, a molekuláris ütközések által közvetített energiacsere. Ha ez a megváltozás végtelenül lassú és egyensúlyi állapotok sorozatán keresztül történik, reverzibilis hőcseréről beszélünk.

Fontos terminológia:

- nincs „hőváltozás”, nincs „munka megváltozása” ( $dq$ ,  $dw$ ), ez ui. olyasmire utal ami nincs!
- Van tehát, hő, infinitezimális hő, stb.
- Van belső energiaváltozás ( $dU$ ), van ui. belső energia függvény, mint állapotfüggvény. „Energiatartalom” (mint egy folyadék ...) megint csak nincs!
- A hő és munka NEM a belső energiával egyezik meg, hanem a belső energia megváltozásával!

## Összefoglalva

Új típusú kérdésfeltevéshez érkezünk!

Eddig: hogyan jellemezhetjük egy rendszer termodinamikai állapotát? Válasz: állapotjelzők, állapotegyenletek.

Most: Mi történik akkor, ha egy már jellemzett rendszeren változtatásokat hajtunk végre (munkavégzés, hőközlés)? Hogyan jellemezhetjük a rendszert a folyamatok után? A válaszhoz új fogalmak szükségesek: munka, hő, belső energia, valamint a köztük levő kapcsolat, a TD I. főtétele! Azért, bár a kérdésfeltevés változik, minden változást legegyszerűbb az egyensúly felől megközelítenünk (reverzibilis folyamatok).

## A BELSŐ ENERGIA

→ extenzív mennyiség

→ intenzív mennyiség: moláris belső energia

Emlékszünk még?  $I_3=f(I_1,I_2)$

Emlékszünk még? TD-i rendszerek jellemzése állapotjelzőkkel

+ kell még valami az új típusú kérdésekhez:

állapotfüggvények, pl. belső energia,  $U$

→ állapotfüggvény (potenciálfüggvény) – egyszerű TD-i rendszerekre:

$$U=U(V, T, n) \text{ vagy } U=U(p, T, n), \text{ vagy } U=U(p, V, n)$$

→ melyik függvénykapcsolatot választjuk?

→ amelyik valamilyen szempontból kényelmes ...

→ a belső energia teljes differenciálja az első függvényre:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,n} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n} dT + \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{V,T} dn$$

Ez a forma kedvezőnek néz ki, de lesz még más használható alak is!

→ a teljes differenciál egyszerűsödik bizonyos változók állandó értéken tartásával. Ha például az anyagmennyiség és a hőmérséklet is állandó ( $dn=0, dT=0$ ), akkor:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,n} dV$$

→ állapotfüggvény (potenciálfüggvény) – bonyolultabb TD-i rendszerekre:

$$U=U(V, T, n_1, n_2, n_3, \dots, A, q, \xi)$$

$$\begin{aligned} dU = & \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n_1, n_2, \dots, A, q, \xi} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, n_1, n_2, \dots, A, q, \xi} dT \\ & + \left( \frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{V, T, n_2, n_3, \dots, A, q, \xi} dn_1 + \left( \frac{\partial U}{\partial n_2} \right)_{V, T, n_1, n_3, \dots, A, q, \xi} dn_2 + \dots \\ & + \left( \frac{\partial U}{\partial A} \right)_{V, T, n_1, n_2, \dots, q, \xi} dA + \left( \frac{\partial U}{\partial q} \right)_{V, T, n_1, n_2, \dots, A, \xi} dq \\ & + \left( \frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{V, T, n_1, n_2, \dots, A, q} d\xi \end{aligned}$$

→ Milyen változásokat (folyamatokat) vizsgálunk majd:

- mechanikai folyamatok (térfogat, felület változtatása)
- termális folyamatok
- anyagmennyiség változtatása (pl. fázisátmenet: olvadás, párolgás ...)
- elektromos töltés mennyiségének változtatása
- kémiai reakció ( $U$  függ  $\xi$ -től is)