

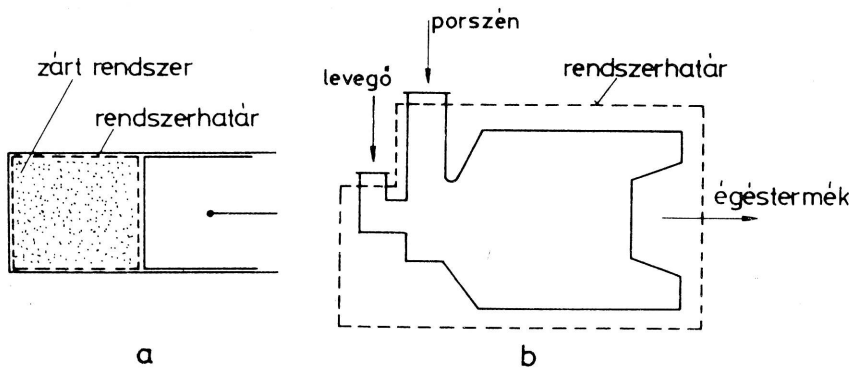
1. Termodinamikai alapok

A klasszikus vagy fenomenologikus termodinamika makroszkopikus méretű jelenségekkel foglalkozik, és megállapításaihoz nem igényli az anyag molekuláris, vagy atomisztikus szerkezetének feltételezését. Törvényszerűségei ennek következtében olyanok, amelyek általánosságban minden rendszerre érvényesek. Speciális tulajdonságokkal rendelkező rendszerekre emiatt csak további ismeretek birtokában alkalmazhatók.

1.1. Termodinamikai rendszer

A térnek egy elhatárolt tartományát, ill. az abban található anyagot, amelyre vizsgálataink irányulnak, termodinamikai rendszernek nevezük. Az elhatárolás történhet képzeletbeli, vagy valóságban is létező fal segítségével. A határoló falat rendszerhatárnak, a kívül eső tartományt környezetnek nevezük.

Ha a rendszer és a környezet között anyagforgalom nincs, akkor zárt rendszerről beszélünk. Ilyen rendszer pl. az 1. ábra a) képen látható dugattyús gép hengerébe zárt gázmennyiség. Ezzel szemben az 1b) ábrán vázlatosan feltüntetett ciklonégő nyitott rendszer, mivel a rendszer



1. ábra

határain keresztül áramlik az anyag (a rendszerhez levegő és tüzelőanyag áramlik és égéstermékek távoznak), a rendszerben foglalt anyag tehát folytonosan cserélődik.

1.2. Állapotjelzők, egyensúlyi állapot

Egy termodinamikai rendszer (test) állapotáról különböző fizikai jellemzőinek mérése útján nyerhetünk adatokat. Ezeket a jellemzőket állapotjelzőknek szokás nevezni.

Állapotjelző a rendszerre jellemző mennyiség, amely a rendszer valamely állapotában érvényes függetlenül attól, hogy a rendszer milyen módon került az adott állapotba. Makroszkópikus méretű rendszerek esetében rendszerint néhány állapotjelző ismerete kielégítő információt szolgáltat a rendszer állapotáról.

Egy rendszeren belül általánosságban az állapotjelzők különbözőek és a tapasztalat szerint e különbségek következményeként a rendszer állapotában változás jön létre, egy bizonyos kiegyenlítődési folyamat, amely a környezet hatásától függetlenül végbemegy. E sokszorosán meg erősített tapasztalat szerint minden, a környezet hatásaitól elszigetelt termodinamikai rendszerben kiegyenlítődési folyamat megy végbe, amelynek eredménye a termodinamikai egyensúlyi állapot beállta. Ebben az állapotban a rendszer állapotjelzői külső behatás nélkül már nem változnak.

Az esetek nagy többségében olyan un. egyszerű rendszerekkel van dolgunk, amelyeknél nem szükséges elektromos, mágneses vagy felületfeszültséggel kapcsolatos hatást figyelembe vennünk. Az ilyen egyszerű rendszer termodinamikai egyensúlyi állapotában elegendő néhány állapotjelző a rendszer állapotának leírásához. Az így adódó egyszerűség a magyarázata annak, hogy a klasszikus termodinamika egyensúlyi állapotoknak és az egyensúlyi állapotok közötti átmeneteknek a leírására korlátozódik.

Amennyiben egy rendszeren belül azonos kémiai összetételű és fizikai tulajdonságú anyag foglal helyet, a rendszert homogénnek nevezük, egy rendszer minden egyes homogén tartományát pedig fázisnak. Többfázisú rendszer neve heterogén rendszer. A legtöbb esetben egy termodinamikai egyensúlyi állapotban levő rendszer egyúttal homogén de heterogén rendszer is lehet termodinamikai egyensúlyi állapotban (valamilyen anyag folyadékból és gőzből álló kétfázisú heterogén rendszerben meghatározott feltételek mellett termodinamikai egyensúlyi állapot uralkodhat).

Mindazokat az állapotjelzőket, amelyeknek értéke egy homogén rendszeren belül a rendszer méreteitől függetlenül azonos, intenzív, valamennyi többit pedig extenzív állapotjelzőnek szokás nevezni. Intenzív állapotjelzők pl. a \underline{p} nyomás, a \underline{T} hőmérséklet, ezzel szemben a \underline{V} térfogat már extenzív állapotjelző. Általában véve az extenzív mennyiségek fajlagos értéke, amelyet az \underline{m} tömeggel történő osztás útján nyerünk, már intenzív állapotjelző. Ilyen módon jutunk a \underline{v} fajtérfogathoz a

$$v = \frac{V}{m}$$

kapcsolat alapján, továbbá a sűrűséghez, amit viszont az \underline{m} tömegnek az általa elfoglalt \underline{V} térfogattal történő osztásával kapunk:

$$\rho = \frac{m}{V}.$$

Látható e két utóbbi állapotjelző közötti fordított kapcsolat. Eszerint a fajtérfogat a sűrűség reciproka:

$$v = \frac{1}{\rho}.$$

1.3. Termikus egyensúlyi állapot

A környezet hatásaitól többé-kevésbé szigetelő fallal mentesíthetünk valamilyen termodinamikai rendszert. A valóságban nincs olyan határoló fal, amely tökéletes elszigetelést adna. Elméleti megfontolásainkat megkönnyíti azonban, ha feltételezzük, hogy határesetben létezik egy tökéletes elszigeteltséget biztosító fal, amelyet a továbbiakban adiabatikus falnak nevezünk. Az adiabatikus fallal elválasztott rendszerek tehát egymástól függetlenül külön-külön tetszés szerinti egyensúlyi állapotban lehetnek.

Diatermikus falról akkor beszélünk, ha ez egy választ el két, kezdetben külön-külön egyensúlyi állapotban levő rendszert, hogy a falon keresztül ugyan anyag nem hatolhat át, azonban a két rendszer között termikus kiegyenlítődés mehet végbe. A kiegyenlítődés végén előálló új egyensúlyi állapotot termikus egyensúlyi állapotnak nevezzük. A két rendszer ekkor azonos termikus egyensúlyi állapotban van.

1.4. A termodinamika nulladik főtétele; hőmérsékletmérés

A tapasztalat szerint két rendszer, amely egy harmadikkal külön-külön termikus egyensúlyban van, egymással is termikus egyensúlyi állapotban van.

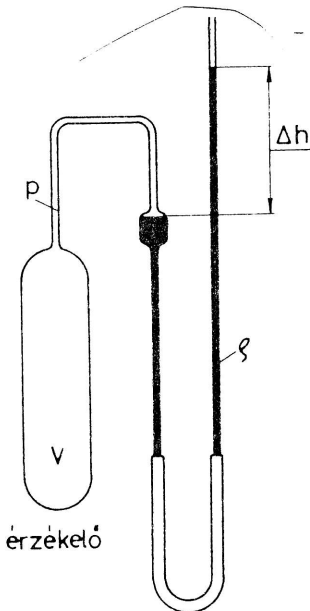
A fenti tapasztalati törvényt szokás a termodinamika nulladik főtételének nevezni. Egymással termikus egyensúlyi állapotban levő rendszerek hőmérséklete azonos. A hőmérséklet intenzív állapotjelző.

A nulladik főtétel az alapja mindenféle hőmérséklet-mérésnek. Valamely termodinamikai rendszer hőmérsékletét úgy mérjük meg, hogy egy másik rendszerrel (hőmérővel) termikus egyensúlyi állapotba hozzuk, amikor hőmérsékletük azonos. Hőmérőként használt eszközeink valamiféle olyan, pontosan mérhető tulajdonsággal rendelkeznek, ami egyértelműen változik a hőmérséklettel; ez a változás a hőmérséklet változásának mértéke. Ilyen eszközök pl. a folyadékos hőmérő, az ellenállás-hőmérő, a különféle termoelemek, termisztorok stb. Valamennyivel önkényesen választott skála szerint tapasztalati hőmérsékletet mérünk. Így pl. a folyadékos hőmérővel végzett hőmérséklet-mérés során a hőmérő érzékelőjében és a hozzá csatlakozó kapilláris csőben levő folyadék lineáris tágulását két alappont, éspedig a jég olvadáspontja

(ϑ_0) és a víz forráspontja (ϑ_1) közötti

táguláshoz viszonyítjuk. Az ilyen módon mért hőmérséklet a

$$\vartheta = \vartheta_0 + \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{l_1 - l_0} (l - l_0)$$



2. ábra

összefüggés szerint számítható, amelyben a leolvasott l , l_1 és l_0 hosszúságok a ϑ , ϑ_1 és ϑ_0 hőmérsékletekhez tartoznak. Ha azonban másféle folyadékot használunk, vagy a folyadéktöltés mennyiségét megváltoztatjuk, megváltozik a lineáris tágulás mértéke, s így még azonosan választott alappontok esetében is eltérő hőmérsékleteket kapunk. A felsorolt hőmérők mind ilyen önkényes hőmérsékletet mérnek. Ezek közül külön említést érdemel az ún. gázhőmérő, amelynek a 2. ábrán látható változatát állandó térfogat mellett méresre hasz-

nálják. A hőmérő érzékelőjét a vizsgált rendszerrel termikus egyensúlyi állapotba hozva és a hőmérőben a gáz térfogatát a folyadék-dugattyú segítségével az eredeti értékre beállítva a

$$\vartheta = \vartheta_0 \frac{p}{p_0}$$

összefüggés szerinti hőmérséklet mérhető, ahol p_0 a ϑ_0 alappont-hoz, p pedig a ϑ hőmérsékletéhez tartozó gáznyomás, amely a folyadékoszlop Δh magasságából és ϱ sűrűségéből meghatározható. A gázhőmérő alappontja a víz (H_2O) ún. "hármaspont"-ja, vagyis az az egyedüli állapot, amelyben a jég, a víz- és gőzfázis egymással termikus egyensúlyi állapotban lehet. Ez az állapot bárhol viszonylag könnyen reprodukálható.

A gázhőmérőben másféle gáztöltést használva, az azonos állapotban mért hőmérséklet eltérő értékű lesz, s ugyanígy, a gáztöltés mennyiségét változtatva, különböző hőmérsékletet mérünk. Megfigyelhető azonban, hogy a gáztöltés minden határon túli csökkentése esetén (függetlenül a gázfajtától) a mutatott hőmérséklet egy határértékhez közeledik. Ez a hőmérséklet az ún. ideális gázhőmérő hőmérséklete; az elnevezés onnan ered, hogy a gáztöltés csökkentésével a sűrűség és nyomás csökken, s a gáz közeledik az ún. ideális gázállapothoz. Az ideális gázhőmérőn a hőmérsékletet Kelvin-ben (jele K) mérjük. A hőmérőn az alappont a víz hármaspontja, amely

$$T_H = 273,16 \text{ K,}$$

s így az ideális gázhőmérővel mért hőmérséklet

$$T = 273,16 \lim_{p/p_0 \rightarrow 0} p/p_0 \text{ K} \quad 1.1$$

$$p_0 \rightarrow 0$$

A hőmérsékleti skála beosztása Kelvin-ben:

$$1 \text{ K} = T_H / 273,16 .$$

Ugyanígy beosztású a Celsius-féle hőmérsékleti-skála, amelynek alappontja önkényesen van eltolva a Kelvin skálához képest. A Celsius-fokban mért hőmérséklet nemzetközi megállapodás szerint a

$$t = T - 273,15 \text{ } ^\circ\text{C} \quad 1.2$$

kapcsolattal van rögzítve. Az előzők szerint a kétféle skála beosztása azonos, azaz

$$1^{\circ}\text{C} = 1 \text{ K.}$$

Az igen pontos, de nehézkesen kezelhető gázhőmérőt megfelelően felszerelt intézetekben használják kalibrálási célokra. A gyakorlatban könnyen reprodukálható hőmérsékleti fixpontok segítik hőmérőink ellenőrzését. Általánosan elfogadott hőmérsékleti fixpontok pl. az alábbiak:

az oxigén forráspontja	90,18 K	- 182,97 °C
a higany dermedéspontja	234,28 K	- 38,87 °C
a jég (H ₂ O) olvadáspontja		
101,3 kPa nyomáson	273,15 K	0 °C
a víz forráspontja	373,15 K	100 °C
101,3 kPa nyomáson		
a kén forráspontja	717,75 K	444,6 °C
101,3 kPa nyomáson		
az ezüst olvadáspontja	1233,95 K	960,8 °C
az arany olvadáspontja	1336,15 K	1063,0 °C

1.5. A termikus állapotegyenlet

Egyensúlyi állapotban levő egyszerű termodinamikai rendszer három (p , v és T) un. termikus állapotjelzője között a következő összefüggés létezik:

$$\psi(p, v, T) = 0.$$

1.3

Az (1.3) összefüggés a p, v, T tengelyekkel kijelölt térben geometriai felületet jelent (3. ábra); amelyen a rendszer lehetséges egyensúlyi állapotainak megfelelő pontok helyezkednek el. A 3. ábrába berajzoltuk a

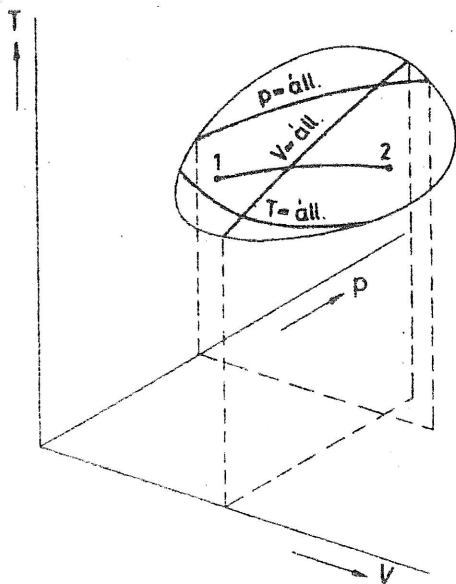
p = áll. un. izobár;

v = áll. un. izochor és

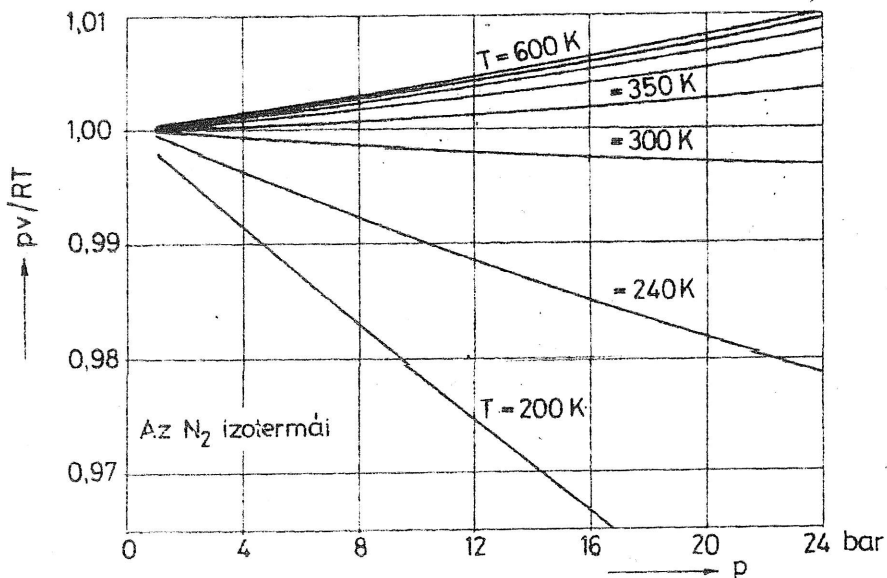
T = áll. un. izotermikus

görbék. A felületen bejelölt 1 és 2 állapotok közötti állapotváltozás nagyon sokféle lehet, s ezért a rendszer egy bizonyos állapotváltozásának

leírásához a termikus állapotegyenleten kívül az állapotjelzők közötti további kapcsolatra is szükség van.



3. ábra



4. ábra

A termikus állapotegyenlet egzakt analitikus formában csak un. ideális gázokra adható meg a következő formában

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{pv}{T} = R, \quad 1.4$$

ahol R a nyomástól és a hőmérséklettől független un. gázállandó. Az (1.4) összefüggés szigoruan véve csak végtelen ritkításu ($p \rightarrow 0$) gázok határesetében, az un. ideális gázokra érvényes. A tapasztalat azonban azt mutatja, hogy nem tulságosan nagy nyomásoknál a pv/T hányados eltérése csekély az állandótól. A 4. ábrában a nitrogén (N_2) mérési adatokból meghatározott

$$pv/RT$$

értékei vannak feltüntetve a p nyomás függvényében. Látható, hogy általában véve $p \cong 10$ bar-nál kisebb nyomások esetén az ideális gázokra érvényes

$$pv/RT = 1$$

értéktől 1%-nál kisebb az eltérés. A gyakorlatban ezért nem tulságosan nagy nyomások esetében jó közelítéssel használható a

$$pv = RT \quad 1.5$$

alaku termikus állapotegyenlet valóságos gázokra is.

Egyéb termodinamikai rendszerek termikus állapotegyenlete nem adható meg egyszerű formában, sőt legtöbbször csupán tapasztalati uton nyert táblázatos összeállításban adott a három termikus állapotjelző közötti kapcsolat. Ezeket a tapasztalati kapcsolatokat azonban a gyakorlat eredményesen felhasználja.

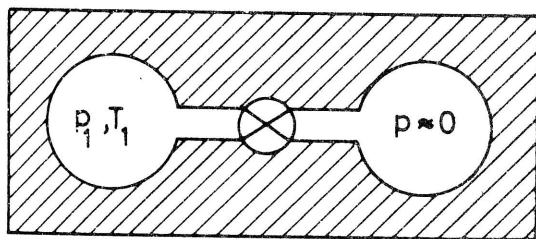
1.6. Termodinamikai folyamatok

Egy termodinamikai rendszerben különféle termodinamikai folyamatok mehetnek végbe, amelyeknek hatására a rendszer állapota megváltozik. Különböző termodinamikai folyamatok a rendszerben ugyanazt az állapotváltozást idézhetik elő. Állapotváltozás közben a rendszer nincs egyensulyi állapotban, így pillanatnyi állapotának leírásához nem

elegendő néhány állapotjelző. Az olyan állapotváltozást, amelynek során a rendszer nincs egyensúlyban, nemstatikus állapotváltozásnak nevezzük.

Ezzel szemben kvázistatikus állapotváltozásról beszélünk, ha az egymás utáni egyensúlyi állapotokon keresztül megy végbe. Ez csak abban az elméleti határesetben képzelhető el, ha az állapotváltozás végtelenül lassu. A gyakorlatban azonban nem tulságosan nagy sebességekig az állapotváltozásokat a legtöbb esetben jó közelítéssel kvázistatikusnak tekinthetjük; ez a feltételezés annál is inkább célszerű, mivel ebben az esetben viszonylag egyszerűen kezelhető összefüggések adódnak. Az ilyen kvázistatikus állapotváltozásokkal a termostatika foglalkozik. A kvázistatikus állapotváltozás, miután egyensúlyi állapotokon keresztül megy végbe, az állapotegyenletekből adódó felületen ábrázolható. Ezzel szemben egy nemstatikus állapotváltozás esetében csak az állapotváltozás kezdő- és végállapota tekinthető ismertnek és ábrázolhatónak.

Nemstatikus állapotváltozás tipikus példája az elsőként Gay-Lussac, ill. Joule által végrehajtott ún. átáramlási kísérlet (5. ábra). Kezdetben a teljes gázmennyiség a bal oldali tartályban van, míg a jobb oldali tartályban gyakorlatilag teljes a vákuum ($p=0$). Kinyitva az elzáró csapot, megindul a gáz átáramlása a jobb oldali tartályba.



5. ábra

Eközben az állapotjelzők semmiképpen sem azonosak az egész rendszerben, helyileg nagy eltérések adódnak. A folyamat tehát nemstatikus. A folyamat végén a gáz kitölti mindkét tartályt és nyugalomba kerül. Ebben az új egyensúlyi állapotban már ismertek a rendszer állapotjelzői. Ez az átáramlási folyamat nem ábrázolható, csupán annak kezdő- és végállapota tüntethető fel állapotváltozási diagramban.

Mindazokat a termodinamikai folyamatokat, amelyeknek során a termodinamikai rendszer egy meghatározott kezdeti állapotból egy másik meghatározott állapotba jut, természetes folyamatoknak nevezzük.