

2. Energodinamika értelmezése, főtételei, leírási módok

Az energia fogalmának kialakulása történetileg a munkavégzés definíciójához kapcsolódik. Kezdetben az energiát a munkavégző képességgel azonosították, később a hőmennyiséget is hozzávették. A középiskolai tanulmányok során ezen nem is nagyon szokás túllépni. A világban tapasztalható egyre több jelenség megmagyarázáshoz azonban a fogalom árnyaltabb lett, tartalmilag bővült.

Jelenlegi ismereteink alapján az **energia olyan, másra vissza nem vezethető, megmaradó, állapotjellemező skalármennyiség, ami a gravitációs tér forrása.**

A **munka**: rendszer határfelületén fellépő energiatranszport-mennyiség, amelyet a kölcsönhatáshoz tartozó és a hőmérséklettől különböző intenzív állapotjellemező inhomogenitása, a hajtóerő hoz létre. A munka mindig impulzus átadást is jelent.

A **hő**: a rendszer határfelületén fellépő nyugalmi energiatranszport nélküli energiatranszport-mennyiség, melyet a hőmérséklet-eloszlás inhomogenitása, mint hajtóerő hoz létre.

Az energia megmaradása egy fontos empirikus tétel¹, amit korábban számos esetben megkíséreltek cáfolni, de főleg a XX. századi vagy újabb kísérletek bizonyították igazát. Ugyanis az energiamérleg látszólagos hiánya kivétel nélkül valamilyen új jelenség vagy részecske felfedezéséhez vezetett, mellyel az energiamérleg újra egyensúlyba került.

Az energodinamika a valóságban előforduló rendszerek energia szempontú leírására törekszik. Ilyen értelemben a klasszikus termodinamika kiterjesztésének tekinthető nem csak gáz halmazállapotú rendszerek leírására. Energodinamikai rendszerek bármilyen halmazállapotúak lehetnek, és a rendszerben egyidejűleg többnyire nem csak egyetlen kölcsönhatás, folyamat van. Mindezek ellenére a rendszer és környezetének leírására jól használhatóak a klasszikus termodinamika megállapításai, összefüggései. Így például a klasszikus termodinamika főtételei továbbra is érvényesek (a megfelelő, kiterjesztett módon értelmezve).

¹ Budó Ágoston: Kísérleti fizika I., Tankönykiadó, Budapest, 1978, pp. 385-386

2.1 Az I. főtétel

Az első főtétel az energiamegmaradás törvényének egyik megfogalmazása. Egy rendszer a környezetével kétféle módon cserélhet energiát. A rendezett módon történő energiacsere a munkavégzés, a rendezetlen módú a hőcsere. A szokásos alakban^{2,3}:

$$\Delta U = W + Q \quad (2.1)$$

ahol ΔU a rendszer belső energiájának megváltozása, W a munka, Q a hőcsere. A főtétel ebben az alakjában akkor érvényes, ha a rendszerben nem játszódik le kémiai reakció.

A rendszer szempontjából pozitív a hőmennyiség, ha az a rendszerbe áramlik be, és negatív, ha a rendszerből áramlik kifelé. A rendszer szempontjából pozitív a munka, ha azt a rendszeren végzik külső erők (a rendszer így energiát nyer), és negatív, ha a rendszer végez munkát a környezetén (a rendszer így energiát veszít).

Az I. főtétel differenciális alakja:

$$dU = dW + dQ \quad (2.2)$$

alkalmas arra, hogy bármilyen lezajló folyamatot le lehessen írni vele.

A belső energia infinitezimális alakja (dU) úgynevezett *teljes differenciál*. Ez matematikai megfogalmazása annak, hogy a belső energia *állapotfüggvény*, azaz alkalmas a rendszer teljes jellemzésére valamilyen szempont szerint.

A belső energia csak az egyik a hasonló állapotfüggvények közül, amelyek segítségével a rendszer leírható. Ezeket az állapotfüggvényeket *termodinamikai potenciálok*nak is nevezik^{4,5}. A többi termodinamikai potenciál:

$$F = U - TS \quad (2.3)$$

a Helmholtz-féle szabad energia (T a termodinamikai hőmérséklet, S az entrópia);

$$H = U + pV \quad (2.4)$$

az entalpia – régebbi irodalmakban az entalpia jele gyakran I – (p a nyomás, V a térfogat);

$$G = U + pV - TS \quad (2.5)$$

a szabad entalpia vagy Gibbs-potenciál.

² Budó Ágoston: Kísérleti fizika I., Tankönyvkiadó, Budapest, 1978, pp. 386-387

³ Litz József: Fizika II., Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2005, pp. 109

⁴ Litz József: Fizika II., Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2005, pp. 159-164

⁵ Budó Ágoston: Kísérleti fizika I., Tankönyvkiadó, Budapest, 1978, pp. 391, 410-411

2.2 A II. főtétel

A második főtétel a folyamatok irányára vonatkozóan tartalmaz megállapításokat. Vannak reverzibilis (megfordítható) és irreverzibilis (nem megfordítható) folyamatok. A második főtétel abban segít, hogy egy adott folyamatról megállapíthassuk, hogy az reverzibilis vagy irreverzibilis-e.

A főtétel matematikai megfogalmazása az entrópia segítségével zárt rendszerre^{6,7}:

$$\Delta S \geq 0 \quad (2.6)$$

Az entrópia-változás kiszámítása, amíg a rendszer az 1 állapotból eljut a 2 állapotba a következő képlet segítségével lehetséges:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (2.7)$$

A makroszkópikus jelenséges tanulmányozásával az entrópia értéke csak egy additív konstans erejéig határozható meg, hiszen a folyamatok során csupán az entrópia-változás számítható ki. Az entrópia abszolút értékének meghatározásához és az entrópia mélyebb jelentéséhez a mikroszkópikus értelmezés szükséges. A *termodinamikai valószínűség* (W)^{8,9} egy adott makroállapothoz tartozó mikroállapotok száma. Ennek illusztrálásához tekintsük a következő példát: tekintsünk egy fallal elfelezett tartályt, amiben összesen 4 molekula található. A falon akkora nyílás található, hogy a molekulák szabadon átjárhatnak. Ekkor a következő állapotok lehetségesek:

makroállapot	molekulák száma a bal ténfélen	molekulák száma a jobb ténfélen
<i>A</i>	4	0
<i>B</i>	3	1
<i>C</i>	2	2
<i>D</i>	1	3
<i>E</i>	0	4

Ez összesen 5 kívülről látható makroállapot. Az *A* állapot csak egyféleképpen valósítható meg: ha az összes molekula a bal ténfélen van. Az *A* állapot termodinamikai valószínűsége 1. A *B* állapothoz akkor jutunk, ha a 4 molekulából

⁶ Budó Ágoston: Kísérleti fizika I., Tankönyvkiadó, Budapest, 1978, pp. 407

⁷ Litz József: Fizika II., Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2005, pp. 157

⁸ Budó Ágoston: Kísérleti fizika I., Tankönyvkiadó, Budapest, 1978, pp. 434-438

⁹ Litz József: Fizika II., Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2005, pp. 165-171

egy a jobb ténfélre átkerül. A molekulák egymástól megkülönböztethetetlenek, így a 4 közül akármelyik lehet. Matematikailag megfogalmazva a 4 elemű halmazból egyet kell kiválasztani. Ez

$$\binom{4}{1} = \frac{4!}{1!(4-1)!} = 4$$

féleképpen lehetséges. Ez a B állapot termodinamikai valószínűsége. Szimmetrikus volta miatt ugyanennyi a termodinamikai valószínűsége a D állapotnak is. A C állapot termodinamikai valószínűsége hasonló megfontolás alapján:

$$\binom{4}{2} = \frac{4!}{2!(4-2)!} = 6$$

makroállapot	molekulák száma a bal ténfelen	molekulák száma a jobb ténfelen	mikroállapotok száma	termodinamikai valószínűség W
A	4	0	1	1
B	3	1	4	4
C	2	2	6	6
D	1	3	4	4
E	0	4	1	1

A mikroállapotok teljesen azonos eséllyel következnek be, de látható, hogy az egyenletes eloszlás (2-2) másfélszer gyakrabban fordul elő, mint a (3-1) eloszlás, és hatszor gyakrabban, mint az, hogy az összes molekula például a bal ténfelen van. A termodinamikai valószínűség és az entrópia közötti összefüggést *Boltzmann* mutatta ki:

$$S = k \ln W \quad (2.8)$$

ahol $k = 1,38065 \cdot 10^{-23}$ J/K a Boltzmann-állandó.

Az entrópia-változás:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln W_2 - k \ln W_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1} \quad (2.9)$$

ahol W_2 a 2 állapot termodinamikai valószínűsége, W_1 az 1 állapoté.

Számítsuk ki a következő példát: keverjük össze 1 g 0 °C-os és 1 g 1 °C-os vizet úgy, hogy közben a környezetétől szigeteljük el a rendszert. Eredményül 2 g 0,5 °C-os vizet kapunk. Az egyszerűség kedvéért most tekintsük az entrópia

szempontjából viszonyítási pontnak a 0 °C-os hőmérsékletet ($T_0 = 273,15 \text{ K}$). Ekkor adott mennyiségű, T hőmérsékletű víz entrópiája:

$$S = \int_{T_0}^T \frac{cm dT}{T} = cm \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = cm [\ln T]_{T_0}^T = cm \ln \frac{T}{T_0} \quad (2.10)$$

ahol c a víz fajhője ($c = 4183,2 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$), m a víz tömege. Az összekeverés előtt a rendszer entrópiája:

$$S = c \cdot 1 \text{ g} \cdot \ln \frac{273,15 \text{ K}}{273,15 \text{ K}} + c \cdot 1 \text{ g} \cdot \ln \frac{274,15 \text{ K}}{273,15 \text{ K}} = 0,015287 \text{ J/K}$$

Az összekeverés után:

$$S = c \cdot 2 \text{ g} \cdot \ln \frac{273,65 \text{ K}}{273,15 \text{ K}} = 0,015301 \text{ J/K}$$

A különbség:

$$\Delta S = 0,000014 \text{ J/K}$$

A (2.9) egyenlet alapján az összekeveredés körülbelül $10^{4,4 \cdot 10^{17}}$ -szer valószínűbb, mint az, hogy a keverék spontán szétváljon újra az eredeti 0 és 1 °C-os vízre. Ez hatalmas szám; így a spontán szétválás nem következik be.

A zárt rendszerre a (2.6) egyenlettel megfogalmazott entrópia növekedésének (nem csökkenésének) elve tulajdonképpen azt mondja ki, hogy a zárt rendszer mindig a nagyobb valószínűségű állapot felé halad és egyensúlyi állapota a legnagyobb valószínűségű állapot.

2.3 A III. főtétel

A harmadik főtétel legegyszerűbb megfogalmazása az, hogy a 0 K hőmérséklet nem érhető el^{10,11}. (Tetszőleges mértékben persze megközelíthető.)

Matematikailag ez alábbi két képlettel egyenértékű:

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} S = 0 \quad (2.11)$$

vagy

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} c = 0 \quad (2.12)$$

¹⁰ Budó Ágoston: Kísérleti fizika I., Tankönyvkiadó, Budapest, 1978, pp. 413-415

¹¹ Litz József: Fizika II., Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2005, pp. 172-174

Utóbbi képlet azt fejezi ki, hogy minél jobban le van hűtve az adott rendszer, annál érzékenyebb; azaz ugyanakkora hőmennyiség hatására a hőmérséklete annál többet emelkedik, minél alacsonyabb volt eredetileg.

2.4 A fundamentális egyenlet

Ha a belső energiát felírjuk az entrópia (S), a térfogat (V) és az anyag mennyiségét megadó mólszám (n) függvényeként:

$$U = U(S, V, n) \quad (2.13)$$

akkor a homogén függvényekre vonatkozó matematikai megfontolások alapján a belső energiára az úgynevezett *Euler-egyenletet* kapjuk meg:

$$U = TS - pV + \mu n \quad (2.14)$$

ahol μ az anyag *kémiai potenciálja*. Ha a rendszerben a folyamat során kémiai reakció nem játszódik le, akkor ez utóbbi tagtól el is lehet tekinteni. Általános esetben, ha többféle anyagi minőség található a rendszerben (legyen j darab komponens), akkor az Euler-egyenlet a következő alakú lesz:

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^j \mu_i n_i \quad (2.15)$$

Az I. főtételel infinitézimális alakját felírva:

$$dU = dQ + dW + \sum_{i=1}^j \mu_i dn_i \quad (2.16)$$

Infinitézimális mennyiségű hő és munka nem változtatja meg a hőmérsékletet és a nyomást észrevehető mértékben. Ezért

$$dQ = TdS \quad dW = -pdV \quad (2.17)$$

A (2.16) egyenlet a következő alakra módosul:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^j \mu_i dn_i \quad (2.18)$$

Ez a fundamentális egyenlet a belső energiára vonatkozóan¹². A fundamentális egyenletet megadható a többi termodinamikai potenciálra is. Ezek a következő alakban írhatók fel:

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^j \mu_i dn_i \quad (2.19)$$

¹² Litz József: Fizika II., Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2005, pp. 158

$$dH(\equiv dI) = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^j \mu_i dn_i \quad (2.20)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^j \mu_i dn_i \quad (2.21)$$

2.5 Gibbs-Duhem reláció

A szabad entalpia (2.5) egyenlettel adott alakjából és a (2.15) Euler-egyenletből következik:

$$G = \sum_{i=1}^j \mu_i n_i \quad (2.22)$$

azaz a Gibbs-potenciál a rendszerben lévő kémiai potenciálok összessége. A (2.22) egyenletet formálisan differenciálva a következőt kapjuk:

$$dG = \sum_{i=1}^j \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^j n_i d\mu_i \quad (2.23)$$

Ebből kivonva a (2.21) egyenletet kapjuk a *Gibbs-Duhem relációt*¹³:

$$\sum_{i=1}^j n_i d\mu_i = -SdT + Vdp \quad (2.24)$$

Ez a reláció kapcsolatot teremt a rendszer intenzív paramétereinek között. Egykomponensű rendszer esetén a Gibbs-Duhem reláció értelmében csak két független paraméter lehet; azaz a rendszer állapota jellemezhető csupán két paraméter segítségével (például nyomás és térfogat).

¹³ Litz József: Fizika II., Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2005, pp. 162-163

Kérdéstár:

1. Mekkora az entrópia változása 1 kg 0 °C-os jégnek, miközben vízzé olvad. ($L_{\text{víz}} = 332,5 \text{ kJ/kg}$)
2. Egy adott makroállapothoz tartozó mikroállapotok számát _____-nak/nek nevezzük.
3. Az _____ a valóságban előforduló rendszerek energia szempontú leírására törekszik.
4. A munka
 - a. energiatranszport-mennyiség
 - b. magától végbemegy
 - c. az energia egyik formája
 - d. impulzus átadást is jelent
 - e. megmarad
 - f. a hőmérséklet-különbség okozza
5. A hő
 - a. energiatranszport-mennyiség
 - b. magától végbemegy
 - c. az energia egyik formája
 - d. impulzus átadást is jelent
 - e. megmarad
 - f. a hőmérséklet inhomogenitása okozza
6. Az energia
 - a. nem megmaradó vektormennyiség
 - b. megmaradó vektormennyiség
 - c. nem megmaradó skalármennyiség
 - d. megmaradó skalármennyiség
 - e. hőmennyiség

7. A Helmholtz-féle szabad energia
 - a. a belső energia, a hőmérséklet és a nyomás függvénye
 - b. a belső energia, a térfogat és a nyomás függvénye
 - c. a belső energia, a hőmérséklet és az entrópia függvénye
 - d. a belső energia, a hőmérséklet és a térfogat függvénye
 - e. a belső energia, az entrópia és a nyomás függvénye

8. Az entalpia
 - a. a belső energia, a hőmérséklet és a nyomás függvénye
 - b. a belső energia, a térfogat és a nyomás függvénye
 - c. a belső energia, a hőmérséklet és az entrópia függvénye
 - d. a belső energia, a hőmérséklet és a térfogat függvénye
 - e. a belső energia, az entrópia és a nyomás függvénye

9. A második főtétel
 - a. a folyamatok energiamérlegét írja le
 - b. a folyamatok hőmérsékletét adja meg
 - c. a folyamatok irányát adja meg
 - d. a folyamatok munkáját adja meg
 - e. a folyamatok idejét adja meg

10. Az első főtétel
 - a. a folyamatok energiamérlegét írja le
 - b. a folyamatok hőmérsékletét adja meg
 - c. a folyamatok irányát adja meg
 - d. a folyamatok munkáját adja meg
 - e. a folyamatok idejét adja meg

