

Az I. főtétel

A termodinamika (hőtan) első főtétele:

$$\Delta E = Q - W_g.$$

A kifejezésben E a vizsgált rendszer *belső energiája*, ΔE ennek megváltozása. (A „belső” jelző arra utal, hogy ez az energia a rendszer belső tulajdonságaival kapcsolatos, szemben például a test egészének mozgásából vagy helyzetéből adódó energiával.) Q a rendszerrel közölt hő, W_g pedig a rendszer munkavégzése (az index arra az esetre utal, ha egy gázt vizsgálunk: W_g a gáz által végzett munka).

A törvény egyrészt az energiamegmaradás tényét rögzíti: a rendszer energiája csak akkor változik, ha a környezetétől energiát kap, vagy a környezetének energiát ad le. Másrészt azt is kifejezi, hogy ez az energiaközlés két nagyon különböző módon történhet. A *munkavégzés* az energiaátadás „rendezett” módja: például a rendszer közvetlenül mechanikai munkát végez a környezetén (vagy fordítva). A *hőátadás* esetében két egymással érintkezésbe kerülő, különböző hőmérsékletű test között indul meg egy „rendezetlen” energiaátadás (ahogy majd később részletezzük, mindig a melegebb testről a hidegebb irányába) hővezetés, hőáramlás vagy hőszugárzás formájában.

A hőtan első főtétele univerzális törvény: nemcsak ideális gázok állapotváltozásaira igaz, hanem minden folyamatra. Az ideális gázokkal azért érdemes foglalkoznunk, mert egy nagyon egyszerű modell (amely mégis jó közelítéssel leírja a nem túl nagy nyomású valódi gázok viselkedését). Ezért most is először ideális gázokról lesz szó, és majd utána vizsgálunk meg más rendszereket is.

1. Az ideális gáz modell

Az ideális gáz modellben azt feltételezzük, hogy

- a gáz molekuláinak össztérfogata sokkal kisebb az edény térfogatánál,
- a molekulák közt nincs vonzó kölcsönhatás (az egyedüli kölcsönhatás az, hogy a molekulák rugalmasan ütköznek egymással és az edény falával).

A második feltételezésből következik, hogy a belső energia kizárólag a részecskék (hataladó és forgó) mozgási energiájából származik. A részecskék *átlagos* mozgási energiája viszont – az elméleti megfontolások és a kísérleti tapasztalatok összevetése alapján – közvetlen kapcsolatban van a gáz *hőmérsékletével*. Az egy *szabadsági fokra* jutó átlagos energia:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}kT,$$

ahol $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ a *Boltzmann-állandó*, T az *abszolút* hőmérséklet.

Az f szabadsági fok azt fejezi ki, hogy a részecske hányféle mozgásával jár mozgási energia: egyatomos gázoknál $f = 3$, kétatomos gázoknál (és például a lineáris szerkezetű széndioxidnál) $f = 5$, térbeli molekuláknál (például metán) $f = 6$. (Magasabb hőmérsékleten a molekulák rezgésével további szabadsági fokok is lehetségesek, de ezzel itt nem foglalkozunk.)

Ennek alapján az ideális gáz belső energiája:

$$E = N\bar{\varepsilon} = \frac{f}{2}NkT = \frac{f}{2}nRT,$$

ahol N a molekulák száma, n a mólok száma és $R = kL = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ az egyetemes gázállandó ($L = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$ az Avogadro szám).

Az ideális gáz (egyensúlyi) állapotát különböző *állapotjelzőkkel* írhatjuk le. Ilyenek a gáz p nyomása, V térfogata, T (abszolút) hőmérséklete, az E belső energiája vagy ρ sűrűsége. A gáz mennyiségét az n mólszám, az N részecskeszám vagy az m tömeg adja meg. Az állapotjelzők nem függetlenek egymástól. A belső energia függését a hőmérséklettől már felírtuk, a másik fontos összefüggés az ideális gáz állapotjellemzője:

$$pV = nRT = NkT = \frac{m}{M}RT.$$

(Itt M a gáz moláris tömege.)

2. Az ideális gáz állapotváltozásai

Az állapotváltozás egy olyan *folyamat*, ahol a gáz – közbülső egyensúlyi állapotokon keresztül – egyik állapotból egy másikba kerül. A folyamatra jellemző mennyiségek (az állapotváltozók megváltozásán kívül) a Q hőközlés és a gáz W_g munkavégzése (amelyek nem állapotjelzők).

Ezen kívül bevezethetünk speciális, folyamatra jellemző mennyiségeket, mint a hőkapacitást:

$$K = \frac{Q}{\Delta T},$$

a fajhőt:

$$c = \frac{Q}{m\Delta T}$$

és a mólhőt (moláris hőkapacitást):

$$c_M = \frac{Q}{n\Delta T}.$$

A folyamatokat *állapotsíkokon* ábrázolhatjuk: a folyamat szempontjából érdekes két állapotjelzőt választunk ki. Szokásos választás a p - T , a V - T és a p - V állapot sík.

A következőkben áttekintünk néhány speciális folyamatot.

a) Izochor állapotváltozás

Merev falú, zárt tartályban a gáz térfogata nem tud változni, így munkavégzés se lehetséges:

$$V = \text{állandó} \Rightarrow W_g = 0.$$

A gáz belső energiája csak hőközléssel változtatható:

$$\Delta E = Q.$$

A folyamat során (a tapasztalat szerint, de az állapotegyenletből is következően) a gáz nyomása és (abszolút) hőmérséklete egyenesen arányos (II. Gay-Lussac-törvény):

$$\frac{p}{T} = \text{állandó}.$$

Az izochor folyamatban a mólhő és a fajhő:

$$c_{\text{MV}} = \frac{Q}{n\Delta T} = \frac{\Delta E}{n\Delta T} = \frac{\frac{f}{2}nR\Delta T}{n\Delta T} = \frac{f}{2}R$$

$$c_{\text{V}} = \frac{c_{\text{MV}}}{M} = \frac{f}{2} \frac{R}{M}.$$

b) Izobár állapotváltozás

A függőleges helyzetű, könnyen mozgó dugattyúval elzárt tartályban a gáz nyomása:

$$p = p_0 + \frac{mg}{A} = \text{állandó}.$$

(Itt p_0 a külső légnyomás, mg a dugattyú súlya, A pedig a keresztmetszete.)

A gáz által végzett munka az állandó erő miatt:

$$W_{\text{g}} = F\Delta s = pA\Delta s = p\Delta V.$$

A gáz belső energiáját a hőközlés és a munkavégzés is megváltoztatja:

$$\Delta E = Q - W_{\text{g}}.$$

A folyamat során a gáz térfogata és (abszolút) hőmérséklete egyenesen arányos (I. Gay-Lussac-törvény):

$$\frac{V}{T} = \text{állandó}.$$

Az izobár folyamatban a mólhő és a fajhő:

$$c_{\text{Mp}} = \frac{Q}{n\Delta T} = \frac{\Delta E + W_{\text{g}}}{n\Delta T} = \frac{\frac{f}{2}nR\Delta T + p\Delta V}{n\Delta T} = \frac{\frac{f}{2}nR\Delta T + nR\Delta T}{n\Delta T} = \frac{f+2}{2}R$$

$$c_{\text{p}} = \frac{c_{\text{MV}}}{M} = \frac{f+2}{2} \frac{R}{M}.$$

c) Adiabatus állapotváltozás

A gáz (dugattyúval elzárt) hőszigetelő edényben van, így hőközlés nem lehetséges:

$$Q = 0.$$

(Tökéletes hőszigetelés nincs, de ha a folyamat gyors, akkor nincs idő a hőcserére.)

A gáz belső energiáját csak a munkavégzés változtatja meg:

$$\Delta E = -W_{\text{g}}.$$

Ha a gáz kitér, belső energiája csökken. Ez figyelhető meg a szódás patron kilyukasztásakor: a kiáramló és kitérő széndioxid lehül, a patronra pedig dér formájában kicsapódik a levegő páratartalma. Ha viszont a gázt hirtelen összenyomjuk, felmelegszik. Ezt meg lehet figyelni például biciklipumpálásakor.

A folyamat során a gáz térfogata és nyomása között fennálló kapcsolat:

$$pV^{\kappa} = \text{állandó},$$

ahol $\kappa = \frac{f+2}{f}$ az úgynevezett fajhőhányados.

Az adiabatikus folyamatban nincs hőfelvétel, így a mólhő és a fajhő nulla.

d) Izotermikus állapotváltozás

A gáz dugattyúval elzárt jó hővezető edényben van, amit egy nagy hőkapacitású közeg vesz körül, így a gáz hőmérséklete, és emiatt belső energiája állandó:

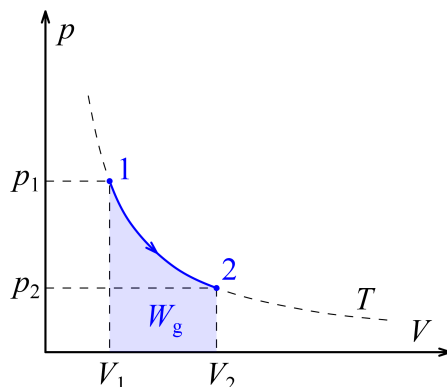
$$T = \text{állandó} \Rightarrow E = \text{állandó}.$$

Ha a gáz kitágul (munkát végez), akkor a környezetétől hőt vesz fel, hogy a belső energiája (és a hőmérséklete) ne csökkenjen. Ugyanígy, ha a gázt összenyomjuk (munkát végzünk rajta), akkor a környezetének hőt ad le. Mivel a gáz és a környezet hőmérséklete közel azonos (csak kicsit tér el), a hőközlés lassan megy végbe. (Ez a folyamat tehát a sebesség szempontjából az adiabatikus folyamat ellentéte. A valódi folyamatok valahol a két véglet közt helyezkednek el.)

A gáz munkavégzését most nehezebb meghatározni, mint az izobár folyamatnál, mert a nyomás folyamatosan változik. Ha a gáz nyomását ábrázoljuk a térfogat függvényében, akkor a gáz által végzett munka a p - V állapotosikon a folyamatot megadó görbe alatti terület. (Ugyanígy, mint ahogy a sebesség-idő grafikon alatti terület megadja a test elmozdulását. A folyamat során a gáz térfogata és nyomása fordítottan arányos (Boyle-Mariotte-törvény):

$$pV = \text{állandó},$$

így a folyamat ábrája egy hiperbola (izoterma) egy darabja.



Integrálással a terület nagysága pontosan megkapható:

$$W_g = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Az első főtétel aktuális alakja a belső energia állandósága miatt

$$0 = Q - W_g,$$

tehát a gáz hőfelvétele:

$$Q = W_g = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Az izotermikus folyamatban a hőmérséklet-változás nulla, így a mólhő és a fajhő nem értelmezhető.

Az adiabatikus és izotermikus folyamatok kapcsán érdemes egy szóhasználat szempontjából is fontos jelenségre figyelni. A hétköznapi életben a „melegíteni” kifejezés egyszerre jelenti azt, hogy a testtel hőt közlünk, és hogy a hőmérsékletét növeljük. Most azonban azt láttuk, hogy az adiabatikus folyamatnál a gáz hőmérséklete úgy növekszik, hogy nem közöltünk vele hőt (viszont összenyomtuk), az izotermikus folyamatnál pedig a hőközlés ellenére nem nő a gáz hőmérséklete (mert közben kitágul). A kétértelmű „melegítés” helyett tehát érdemes hőközlésről, illetve hőmérséklet növelésről beszélni.

e) Vákuumba tágulás

Egy hőszigetelő, merev falú, zárt tartályt egy belső fal két egyenlő részre oszt. Az egyik részben T hőmérsékletű, p nyomású ideális gáz van, a másik részben vákuum van.

Ezután a falat kivesszük (vagy a rajta lévő csapot kinyitjuk), és a gáz átjuthat a másik részbe is. Kérdés, hogy mi történik, hogyan változnak a gáz állapotjelzői?

Először eszünkbe juthat a széndioxid kiáramlása a patronból, és arra gondolhatunk, hogy a gáz a kitágulás hatására le fog hűlni. A két eset között azonban van egy lényeges különbség: a széndioxid a patronból a külső légkörbe áramlik ki, azon munkát tud végezni (nagyon kicsit összenyomja a szoba levegőjét). A mi esetünkben azonban a gáz vákuumba tágul, így munkát nem tud végezni!

Ez a folyamat az eddigiekkel szemben nem egyensúlyi állapotokon keresztül történik. Találgatás helyett használjuk az I. főtételt! A tartály hőszigetelt és merev falú, így a gáz és a külvilág között se hőcsere, se munkavégzés nem lehet. Ebből az következik, hogy a belső energiája nem változhat. Az ideális gáz belső energiája csak a hőmérsékletétől függ, így ebből – előzetes elképzelésünkkel szemben – az következik, hogy a gáz hőmérséklete nem változik! (Térfogata kétszeresére nő, nyomása pedig az állapotegyenlet alapján felére csökken.)

$$\begin{aligned} T' &= T \\ V' &= 2V \\ p' &= \frac{p}{2}. \end{aligned}$$

3. Van der Waals-gáz

Ha a gáz nyomása nagy, akkor a molekulák közel kerülnek egymáshoz, és ilyenkor az ideális gáz modellben használt közelítések nem alkalmazhatók. Ebben az esetben egy valamivel bonyolultabb modellt kell használni, amely a molekulák nem elhanyagolható térfogatát és a molekulák közti vonzóerőt is figyelembe veszi. A *Van der Waals-modellben* az állapotegyenlet így módosul:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT,$$

ahol a és b az anyagra jellemző állandók. (b a molekulák véges mérete miatt jelenik meg, a pedig a vonzóerő miatt.)

A Van der Waals-gázban más a belső energia képlete is, hiszen most a molekulák mozgási energiáján kívül a molekulák közti vonzóerőből származó potenciális (helyzeti) energia tag is megjelenik:

$$E = \frac{f}{2} nRT - \frac{an^2}{V}.$$

Itt az energia nem csak a hőmérséklettől, hanem a térfogattól is függ!

(Ez érthető, hiszen a molekulák közötti távolságok, és így a potenciális energia változik a térfogat változásával. Vegyük észre azt is, hogy ha V tart a végtelenhez, az energia megegyezik az ideális gáznál felírt képlettel.)

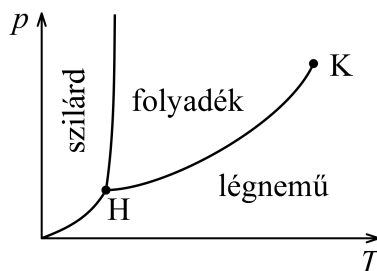
Oldjuk meg az előző vákuumba tágulós feladatot Van der Waals-gázra is!

Az I. főtétel alapján az E belső energia most is állandó (hiszen $Q = 0$ és $W_g = 0$). A térfogat növekedése miatt $\frac{an^2}{V}$ csökken, így $-\frac{an^2}{V}$ nő, tehát $E =$ állandó miatt nRT -nek, és így T -nek is csökkennie kell. A hőmérséklet tehát (szemben az ideális gázzal) nem marad állandó, hanem (kicsit) csökken.

4. Víz-vízgőz rendszer

Azt, hogy az ideális gáz modell csak bizonyos feltételekkel használható, abból is láthatjuk, hogy nem mond semmit a halmazállapot-változásokról. A képletek elvileg tetszőlegesen kis térfogatot, tetszőlegesen nagy nyomást is megengednének. A Van der Waals-modell alapján már lehet következtetni a gáz cseppfolyósodására (de ezt nem részletezzük most).

Egy anyag halmazállapota a hőmérsékletétől és a nyomásától függ. Az ábrán látható fázisdiagramról egy egyszerű anyag halmazállapota olvasható le a hőmérséklet és a nyomás ismeretében. (Keverékeknek és bonyolultabb viselkedésű anyagoknak bonyolultabb a fázisdiagramja is.)



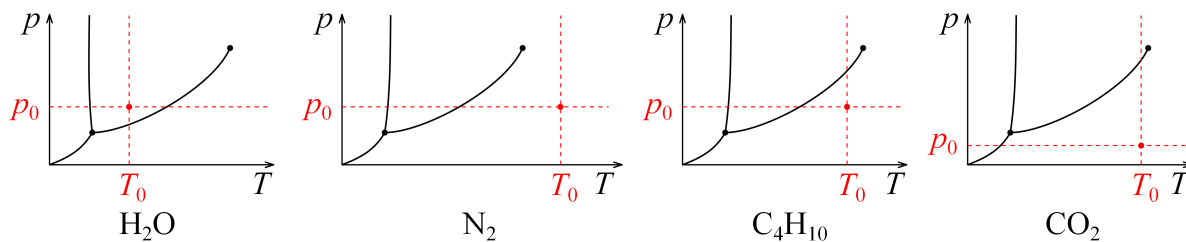
A rajzon látható három tartomány a három halmazállapot (szilárd, folyékony, légnemű). A tartományokat egy-egy görbe választja el: ezek olyan hőmérséklet - nyomás párok, amelyeken a görbe két oldalán lévő mindkét halmazállapot egyszerre jelen lehet: itt mennek végre a halmazállapot-változások. A három görbe a H jelű pontban, az úgynevezett *háromspontban* találkozik. Ezen a hőmérsékleten és nyomáson egyszerre jelen lehet mindhárom halmazállapot.

Külön érdekesség, hogy a folyadék és légnemű halmazállapotot elválasztó görbe a K pontban, az úgynevezett *kritikus pontban* véget ér. Ehhez közeledve a gőz nyomása és sűrűsége egyre nagyobb, a folyadék sűrűsége (a hőtágulás miatt) egyre kisebb, és így a kritikus pontban megszűnik a különbség a két halmazállapot között. A kritikus ponthoz tartozó hőmérséklet (*kritikus hőmérséklet*) felett nincsenek halmazállapot-változások, a légnemű anyag összenyomással nem cseppfolyósítható. (Szokás a légnemű halmazállapotot a kritikus hőmérséklet alatt *gőznek*, felette *gáznak* nevezni.)

Ez a fázisdiagram jellegében hasonló különböző anyagoknál, az egyes anyagok viselkedése azért lehet mégis nagyon különböző, mert a háromsponthoz és a kritikus ponthoz tartozó hőmérséklet- és nyomásértékek eltérnek.

A következő ábrason négy különböző anyag (víz, nitrogén, bután, széndioxid) esetében berajzoltam a T_0 szobahőmérsékletéhez és a p_0 normál légköri nyomáshoz tartozó

egyeneseket. Ezek metszéspontja mutatja meg, milyen halmazállapotú az anyag hétköznapi körülmények között. A grafikonokról azonban sok minden más is leolvasható!



A víz szobahőmérsékleten és normál légköri nyomáson folyékony. Ha állandó nyomáson hűtjük, 0°C hőmérsékleten megszilárdul (megfagy), ha pedig állandó nyomáson melegítjük, 100°C hőmérsékleten légneművé válik (elforr). De a víz szobahőmérsékleten is lehet légnemű, ha a nyomását csökkentjük! (Ez történik a szobában lévő víz párolgásakor is: az egy bonyolultabb rendszer, hiszen a vízben és a vízgőzön kívül levegő is van. A teljes légköri nyomásnak csak egy kis része a víz *parciális nyomása*. A víz addig párolog, amíg a parciális a parciális nyomása el nem éri az adott hőmérséklethez tartozó egyensúlyi gőznyomást.) A víz speciális tulajdonsága, hogy a szilárd-folyadék határgörbe meredeksége negatív (nyomás hatására kis mértékben csökken a fagyáspont).

A nitrogén normál körülmények között légnemű. A kritikus hőmérséklet jóval 0°C alatt van, így szobahőmérsékleten nem lehet összenyomással cseppfolyósítani. (Éppen ezért régebben azt hitték, nem is cseppfolyósíthatók, és „permanens gáz”-nak nevezték.) Cseppfolyós nitrogént csak hűtéssel lehet előállítani: normál légköri nyomáson -196°C (77K) a forráspontja. A nitrogént emiatt vagy nagynyomású gázpalackban (összenyomott gázként), vagy hőszigetelt (de nyitott!!) edényben folyadékként lehet szállítani.

A bután szintén gáz szobahőmérsékleten és normál légköri nyomáson, de – szemben a nitrogénnel – összenyomással is cseppfolyósítható. A bután gázpalackokban néhány atmoszféra nyomáson a cseppfolyós bután fölött légnemű halmazállapot is található. (Hasonlóan viselkedik a közismert propán-bután gázkeverék is. A palackot megrázva hallható, hogy lötyög benne a folyadék.) Ha a szelepet kinyitjuk, a gáz kiáramlása miatt a nyomás csökken, a folyadék forrni kezd, és emiatt lehűl. Ha már elég hideg, akkor már normál légköri nyomáson is cseppfolyós lesz.

A széndioxid hármasponti nyomása nagyobb a normál légköri nyomásnál. Emiatt a széndioxid gázt állandó nyomáson hűtve nem folyadékot, hanem közvetlenül szilárd széndioxidot kapunk. Ez a szárazjég, amely melegítés hatására közvetlenül légnemű halmazállapotúvá válik (szublimál). Folyékony széndioxid csak nagyobb nyomáson állítható elő. A széndioxid másik érdekessége, hogy a kritikus hőmérséklet alig magasabb a szobahőmérsékletnél, így megfelelő nyomásálló edényben vizsgálható a kritikus állapot. Ezt közelítve a (nagyon vastag, nagyon erős!!) lezárt üvegcsőben a folyadék-légnemű határfelület fátyolossá válik, majd eltűnik.

Oldjuk meg így is az előző vákuumba tágulási feladatot!

Legyen most a féltérben víz és vízgőz (amelyek az adott hőmérséklethez tartozó nyomáson egymással egyensúlyban vannak). Az I. főtétel alapján az E belső energia most is végig állandó (hiszen $Q = 0$ és $W_g = 0$). A térfogat növekedése miatt a gőz kitér, nyomása csökken, emiatt a víz forrni kezd, és addig forr, amíg újra egyensúlyi nyomás alakul ki. A forrás azonban lehűti a rendszert, a hőmérséklet tehát most sem marad állandó, hanem (kicsit) csökken.

Az II. főtétel

Az első főtétel az energiamegmaradás kifejeződése. Semmiből nem keletkezhet energia, egy rendszerből csak akkor nyerhetünk folyamatosan energiát, ha azt közben pótoljuk is, nem készíthető *perpetuum mobile* (örökmozgó).

Ugyanakkor az első főtétel semmit nem mond a folyamatok lehetséges irányáról. A vákuumba való kitágulás esetében ki tudtuk számolni az új állapotjelzőket. Az I. főtétel (tehát pusztán az energiamegmaradás) alapján azonban az is lehetséges lenne, hogy a kitágult gáz *magától* összehúzódik az egyik féltérbe, és a másik üresen marad. A természetben azonban ezt a visszafele folyamatot soha nem figyelhetjük meg! Bizonyos folyamatoknak tehát kitüntetett iránya van.

Ilyen folyamat a következő is: tegyünk egy edénybe jeget, majd öntsünk rá forró vizet. A jég elolvad, a forró víz kihűl, és langyos vizet kapunk. Ugyanakkor soha nem tapasztaljuk azt, hogy egy tál langyos víz egyik fele *spontán* (magától) lehűl, és az így felszabaduló energia a másik felét felmelegíti. Pedig az I. főtétel ezt nem tiltaná.

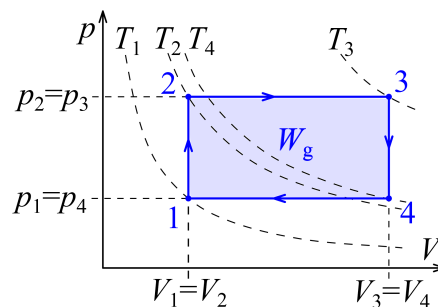
A termodinamika (hőtan) második főtétele a folyamatok lehetséges irányát határozza meg. Sokféleképp lehet megfogalmazni, most először két lehetséges megfogalmazást adunk:

- a hőátadás mindig a melegebb testről a hidegebb test irányába történik,
- a hőmérsékletek (és a nyomások) spontán mindig a kiegyenlítődés irányába változnak.

Később még további megfogalmazásokat is fogunk adni. Ehhez egy a gyakorlati életben is nagyon fontos *körfolyamatot*, a hőerőgépet vizsgáljuk meg.

5. Hőerőgép

Az ábrán látható (ideális gázon végzett) körfolyamat négy elemi folyamatból áll: az 1-es állapotból indulva először állandó térfogaton melegítjük a gázt, majd a 2-es állapotot elérve állandó nyomáson melegítjük tovább, melynek hatására a gáz kitágul, és munkát végez. A 3-as állapotból először állandó térfogaton hűtjük (amíg nyomása le nem csökken a kiinduló értékre. Ezután ahhoz hogy a körfolyamat záródjon a gázt állandó nyomáson össze kell nyomni, amihez külső munkavégzésre van szükség (és közben a gázt tovább kell hűteni).



A grafikonról leolvashatók a nyomás és térfogat értékek. A kezdő hőmérséklet ismeretében az állapotegyenlet segítségével a többi állapotban is meghatározható a hőmérséklet. Annak ismeretében pedig mind a négy állapotban meghatározható a gáz belső energiája. A házi feladatban konkrét adatokkal dolgozhatsz. Az állapotjelzők értékét az egyes állapotokban érdemes egy táblázatban összefoglalni.

Ezután érdemes a folyamatokkal foglalkozni: táblázatba foglalni a folyamat jellegét, a belső energia ΔE megváltozását, a gáz által végzett W_g munkát és a gáz által felvett q hőt. (Ilyen táblázatot kell csinálnod a házi feladatban, és ilyen táblázat szerepel a következő feladatban is.)

Az $1 \rightarrow 2$ folyamat egy izochor melegítés: munkavégzés nincs, a gáz annyi hőt vesz fel, amennyivel növekszik a belső energiája. (Ez az állapotok táblázatából kiolvasható.)

A $2 \rightarrow 3$ folyamat egy izobár tágulás: a gáz $W_g = p\Delta V = p_2(V_3 - V_2)$ munkát végez. A hőfelvételt az I. főtétel alapján határozhatjuk meg: $Q = \Delta E + W_g$, azaz a hőfelvételnek a belső energia növekedésén kívül a munkavégzést is fedeznie kell.

A $3 \rightarrow 4$ folyamat egy izochor hűtés: munkavégzés nincs, a belső energia a hőelvonás hatására csökken.

Végül a $4 \rightarrow 1$ folyamat egy izobár összenyomás. A gáz által végzett munka negatív (külső munkavégzés), a hőleadás ismét az I. főtételből számítható.

Ha az így elkészített táblázatban összeadod a belső energia változásokat, akkor nullát kapsz. Ez természetes, hiszen a belső energia állapotjelző, a körfolyamat végén visszajutunk a kezdőállapotba, így a teljes megváltozás nulla.

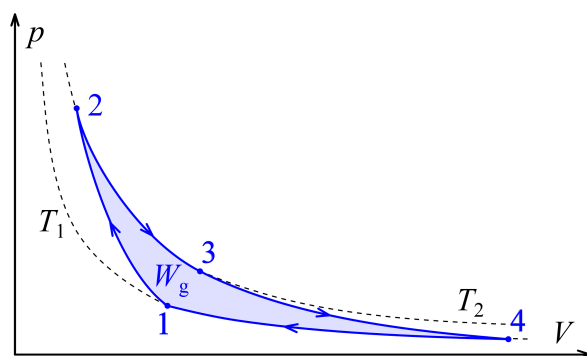
A gáz két folyamatban végez munkát (ebből a második negatív), ezek összege nem nulla (a munkavégzés nem állapotjelző), az összeg a körfolyamat hasznos munkavégzése egy ciklus alatt. Ez éppen a $p - V$ síkon a körfolyamat által körbezárt terület.

A hőfelvételek összege se nulla (az I. főtétel miatt pozitív, mert ez fedezi a gáz hasznos munkavégzését), de ezt az összeadást nincs is értelme elvégezni. A hőfelvételkor a gáznak egy magasabb hőmérsékletű testtel (a „kazánna”) kell kapcsolatban lennie, hiszen a II. főtétel értelmében a hőátadás mindig a melegebb testről a hidegebb felé történik. Emiatt a hőleadáskor pedig egy hidegebb testtel (a „hűtővel”) kell kapcsolódnia. A hűtőbe leadott energia azonban nem hasznosítható újra a kazánban, ez a hőerőgép szempontjából veszteség.

A körfolyamat (termikus) hatásfoka a hasznos munka és a hőfelvétel hányadosa:

$$\eta = \frac{W_h}{Q_{\text{fel}}}.$$

6. Carnot-folyamat Elméleti szempontból nagy jelentősége van egy speciális körfolyamatnak, a *Carnot-folyamatnak*. (Gyakorlati szempontból is fontos: adott hőmérsékletű kazán és hűtő esetén ennek a legnagyobb a hatásfoka.) A körfolyamat képe a $p - V$ állapotsíkon az ábrán látható



A körfolyamat két adiabatikus és két izotermikus részfolyamatból áll. A következő táblázatban összefoglaltuk az egyes részfolyamatok jellegét, a belső energia megváltozását, a gáz munkavégzését és hőfelvételét:

		ΔU	W_g	Q
1 \rightarrow 2	adiabatikus összenyomás	$\frac{f}{2}nR(T_2 - T_1)$	$-\frac{f}{2}nR(T_2 - T_1)$	0
2 \rightarrow 3	izotermikus tágulás	0	$nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_2} = Q_{\text{fel}}$	Q_{fel}
3 \rightarrow 4	adiabatikus tágulás	$-\frac{f}{2}nR(T_2 - T_1)$	$\frac{f}{2}nR(T_2 - T_1)$	0
4 \rightarrow 1	izotermikus összenyomás	0	$-nRT_1 \ln \frac{V_4}{V_1} = -Q_{\text{le}}$	$-Q_{\text{le}}$
	összesen	0	$Q_{\text{fel}} - Q_{\text{le}}$	

Az adiabatikus folyamatban a hőfelvétel nulla, a belső energia megváltozását a gáz munkavégzése okozza. A két adiabatikus folyamat viszi át a gázt az alsó (hideg) és felső (meleg) izoterma között. Ezért a két munkavégzés azonos nagyságú, de ellentétes előjelű (egyik esetben ugyanannyival nő a belső energia, mint amennyivel a másikban csökken). Így ez a két folyamat a hasznos munka kiszámításánál kiesik, hőfelvétel és hőleadás pedig eleve nem történik.

A két izotermikus folyamatban a gáz belső energiája állandó, ezért a gáz munkavégzése megegyezik a hőfelvétellel. A 2 \rightarrow 3 folyamatban a gáz végez munkát és hőfelvétel van, a 4 \rightarrow 1 folyamatban a gáz munkavégzése is negatív (külső munkavégzés) és a hőfelvétel is negatív (hőleadás).

A körfolyamat hatásfoka most is az előbbi definíció alapján számolható:

$$\eta = \frac{W_h}{Q_{\text{fel}}} = \frac{Q_{\text{fel}} - Q_{\text{le}}}{Q_{\text{fel}}} = 1 - \frac{Q_{\text{le}}}{Q_{\text{fel}}},$$

ezt a kifejezést azonban tovább alakíthatjuk! A két hőfelvétel aránya átalakítható:

$$\frac{Q_{\text{le}}}{Q_{\text{fel}}} = \frac{nRT_1 \ln \frac{V_4}{V_1}}{nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_2}} = \frac{T_1}{T_2},$$

(kihasználtuk, hogy $\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1}$, ami az adiabatikus és izotermikus folyamat összefüggései alapján könnyen belátható), és így a hatásfok:

$$\eta = 1 - \frac{Q_{\text{le}}}{Q_{\text{fel}}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} < 1.$$

A hatásfok annál nagyobb minél nagyobb a felső és alsó hőmérséklet aránya, de 1-nél mindig kisebb!

A fenti levezetést ideális gázzal működő hőerőgéppel végeztük. Felmerül a kérdés, hogy nem készíthető-e olyan, más anyaggal működő hőerőgép, amelynek ennél nagyobb a hatásfoka. Indirekt bizonyítással belátjuk, hogy ilyen hőerőgép nem létezhet.

Tegyük fel, hogy van ilyen gép. Működtessük a gépet a T_2 és T_1 hőmérsékletű hőtartályok között. Az előállított hasznos munka segítségével pedig működtessünk egy *inverz* Carnot-körfolyamatot: ez ugyanolyan mint az eddig vizsgált, de az ellenkező irányban történnek a folyamatok. Ez a gép most a külső munkavégzés segítségével hőt von el a hideg hőtartálytól és azt leadja a melegebb hőtartálynak (hőszivattyú vagy hűtőgép). Ha a feltételezett más anyaggal működő gépnek jobb lenne a hatásfoka, mint a Carnot-gépnek, akkor az inverz Carnot-gép több hőt pumpálna a hidegebb helyről a melegebb helyre, mint

amennyit ez a hőerőgépet felhasznál, és így összességében (a két gép együttes hatására, de külső beavatkozás nélkül) hő adódna át a hidegebb helyről a melegebb helyre. Ez viszont ellenmondana a II. főtételnek, tehát ilyen gép nem lehetséges.

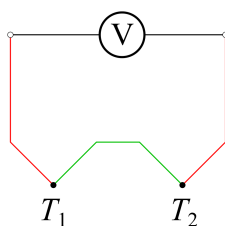
A II. főtételnek ezek alapján három újabb megfogalmazást adunk:

- ciklikusan működő hőerőgép hatásfoka legfeljebb $1 - \frac{T_1}{T_2} < 1$,
- ciklikusan működő hőerőgéppel nem lehet a hőt teljes egészében munkává alakítani (azaz nem létezik *másodfajú perpetuum mobile* sem),
- egy hőtartállyal nem működtethető ciklikus hőerőgép (a meleg hőtartályon kívül kell egy hűtő is).

7. Termoelektromosság

Hőerőgép, hőszivattyú, hűtőgép nem csak gázokkal, nem csak dugattyúkkal és mozgó alkatrészekkel készíthető, hanem elektromos eszközökkel is. A hőtan főtételei pedig ekkor is igazak és használhatók!

Ha két különböző fém vagy félvezetőt (az ábrán piros és zöld) két pontban összeforrasztunk, és a két forrasztási pontot különböző hőmérsékleten tartjuk, akkor a kivezetések közt *feszültség* keletkezik, amit voltmérővel megmérhetünk.



Ez az eszköz így egyrészt elektromos hőmérőként használható, mert a keletkező feszültség arányos a hőmérséklet-különbséggel. (Ha az egyik forrasztást például olvadó jégbe tesszük, akkor a másik pont hőmérsékletét mérni tudjuk.)

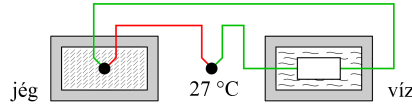
Azonban, ha a voltmérő helyére egy ellenállást vagy egy kis villanymotort teszünk, akkor ezt a feszültséggel munkát is tudunk végezni.

Azonban az I. főtétel figyelmeztet minket: semmiből nem keletkezhetsz munkavégzés! A munkavégzéshez szükséges energiát valahonnan el kell vonni. A mi esetünkben ezt a *Peltier-effektus* okozza: ha két különböző fém vagy félvezető csatlakozásán áram folyik át, akkor ott az áram irányától függően hő vonódik el, vagy hő adódik le. A hőfelvétel nagyobb, mint a hőleadás, és a kettő különbsége fedezi a munkavégzést.

A II. főtétel alapján azt is könnyen kitalálhatjuk (a Peltier-effektus részleteinek ismerete nélkül), hogy melyik kontaktusnál lesz a hőleadás és melyiknél a hőfelvétel: A folyamat csak akkor nem mond ellent a II. főtételnek, ha a hidegebb kontaktus melegszik és a melegebb pedig hűl, azaz a hőmérsékletek (külső hatás nélkül) a kiegyenlítődés irányába változnak.

Ez tehát egy termoelektromos elven működő hőerőgép, amit szintén lehet „visszafelé” is használni: ha külső energiaforrásból áramot vezetünk a két kivezetésre, akkor az egyik kontaktus lehűl, a másik felmelegszik. Ilyen Peltier-elemes hűtést használnak például a számítógépek processzorainak hűtésére.

A következő ábrán látható elrendezésben a két hőszigetelő tartály egyikében 0°C -os jég, a másikban a jéggel azonos tömegű víz található. A környezet 27°C -os (és nagy mérete miatt állandó hőmérsékletű).



A termoelem két forrasztása közül az egyik a jégben, a másik a levegőben van. A hőmérséklet-különbség miatt feszültség keletkezik, amit egy a vízben lévő ellenállásra kapcsolunk. A hőerőgép munkavégzését így a víz melegítésére fordítjuk.

Eközben a meginduló áram hőt von el a környezetből (meleg hőtartály), és hőt ad le a jégnek (hideg hőtartály), ami ettől olvadni kezd. A két hőtartály hőmérséklete (addig, amíg a jég teljesen el nem olvad) állandó, így a hőerőgép hatásfokát a Carnot-géphez hasonlóan számíthatjuk.

Az egyik házi feladatban ennek alapján kiszámíthatod, hogy hány fokkal melegszik fel a víz, mire az összes jég elolvad. (Segítség és adatok ott.)

8. Entrópia, irreverzibilitás

A körfolyamatok elemzésénél láttuk, hogy az állapotjelzők (nyomás, térfogat, hőmérséklet, belső energia) teljes megváltozása a körfolyamat során nulla. A hőközlés és a munkavégzés nem állapotjelző, és így rájuk nem teljesül ez. *Clausius* bevezetett egy új mennyiséget, amit *entrópiának* nevezett. Az S entrópia megváltozása egy hőátadás során:

$$\Delta S = \frac{Q}{T},$$

tehát a hőfelvétel és az abszolút hőmérséklet hányadosa. (Ezt a hányadost szokták redukált hőnek is nevezni. Az entrópiának a klasszikus hőtanban csak a megváltozását definiáljuk, de a modern fizikában meg lehet határozni az abszolút értékét is.)

Az entrópia már állapotjelző, és így például a Carnot-körfolyamatban a teljes megváltozása nulla. Az entrópia csak ott változik, ahol hőfelvétel vagy leadás van, tehát a két izotermikus folyamatban:

$$\begin{aligned} \Delta S_{23} &= \frac{Q_{\text{fel}}}{T_2} \\ \Delta S_{41} &= -\frac{Q_{\text{le}}}{T_1} = -\Delta S_{23}, \end{aligned}$$

így a teljes megváltozás nulla. (Felhasználtuk, hogy $\frac{Q_{\text{fel}}}{Q_{\text{le}}} = \frac{T_2}{T_1}$.)

Az ideális Carnot-körfolyamat, ahogy láttuk, megfordítható: minden részfolyamatot az ellenkező irányban végrehajtva a hőerőgépből egy hőszivattyú lesz (vagy hűtőgép – ez csak nézőpont kérdése: a hőszivattyúnál a meleg oldal melegítése, a hűtőgépnél a hideg oldal hűtése a cél, de a két gép ugyanaz).

Az ilyen megfordítható folyamatokat *reverzibilisnek* nevezzük. Ezekben a körfolyamatokban az entrópia teljes megváltozása 0.

Ugyanakkor vannak nem megfordítható folyamatok: ilyen például az, amikor jeget és forró vizet összeöntünk, és langyos víz keletkezik. Ez a folyamat ebben az irányban

magától végbemegy, de visszafelé nem. Ilyen a vákuumba tágulás is. Ezeket a folyamatokat *irreverzibilisnek* nevezzük. Megmutatható, hogy irreverzibilis folyamatokban a rendszer entrópiája spontán (külső hőfelvétel nélkül) növekszik!

A II. főtétel újabb megfogalmazása:

- $\Delta S \geq 0$, zárt rendszer entrópiája nem csökkenhet.

9. Hősugárzás

A hőátadás két test között többféleképp mehet végbe: hővezetéssel, hőáramlással vagy hősugárzással. Most ezzel az utóbbival foglalkozunk.

Minden test kibocsát magából a hőmérsékletétől függő hullámhosszúságú elektromágneses hullámokat. Ez az *emisszió* jelensége. A szoba hőmérsékletű testeknél ez a hullámhossz az infravörös tartományba esik, így nem látható, de a forró (izzó) testek sugárzásában már megjelennek a látható fény hullámhosszai is, a nagyon forró testek (például a Nap) sugárzásában pedig már jelentős az ultraibolya sugárzás is. Egy test által időegységenként kisugárzott energia (azaz a sugárzási teljesítmény) a következő összefüggéssel adható meg:

$$P = e\sigma AT^4,$$

ahol $0 \leq e \leq 1$ a testre jellemző állandó (az *emissziós együttható*), $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}^4}$ egy univerzális állandó (*Stefan-Boltzmann-állandó*), A a test felülete és T az abszolút hőmérséklete.

A testek a felületükre érkező energia egy részét elnyelik, a másik részét visszaverik (vagy átlátszó testek átengedik). Az elnyelődést *abszorpciónak* nevezzük. Az abszorpció mértéke (az, hogy a beérkező sugárzás mekkora részét nyeli el a test) a test anyagától, felületétől függ. Ezt adja meg az a a *abszorpciós együttható*. Ennek értéke értelemszerűen 0 és 1 között lehet.

Bebizonyítjuk a következő érdekes állítást:

$$e = a,$$

azaz egy test emissziós és abszorpciós együtthatója megegyezik.

A bizonyítást indirekt módon végezzük. Feltesszük, hogy ez a törvény nem igaz, és megmutatjuk, hogy így ellentmondásra jutnánk a hőtan II. főtételével.

Vizsgáljunk két nagy, egymással párhuzamos lemezt, melyek kezdetben azonos hőmérsékletűek. Egymással hősugárzással tudnak hőt cserélni, de más testtel nincsenek hőtani kapcsolatban.

Feltételezzük, hogy az egyik lemez abszorpciós együtthatója 1 (fekete test), a másiké pedig 0,3 (tehát a ráeső sugárzás 70 %-át visszaveri), viszont mindkettő emissziós együtthatója 1 (azaz egyforma erősen sugároznak). Ekkor könnyen belátható, hogy miközben mindkét test időegységenként ugyanannyi energiát sugároz ki, a fekete sokkal többet nyel el (azt is, amit a másik kisugárzott, és azt is a mit a másik az ő sugárzásából visszavert). Emiatt ez a lemez felmelegszik, a másik pedig lehűl. Ez – hogy két azonos hőmérsékletű test közül az egyik felmelegszik, a másik lehűl minden külső beavatkozás nélkül – azonban ellentmond a II. főtételnek.

Könnyen kipróbálható, hogy csak akkor nem jutunk ellentmondásra, ha a részben visszaverő test kevesebbet is sugároz, azaz emissziós együtthatója is 0,3.

10. A Föld energia- és entrópiaháztartása

A Föld a külvilággal kizárólag hősugárással van hőtani kapcsolatban: egyrészt a Naptól érkezik hősugárzás, másrészt a Föld hősugárással energiát ad le a világűr felé. Emellett a Föld saját energiatermelése (például a Föld belsejében lévő radioaktív izotópok bomlása, vagy az emberi tevékenység) elhanyagolható.

Ahhoz, hogy a Föld hőmérséklete körülbelül állandó legyen, az kell, hogy az ugyanannyi idő alatt beérkező és kisugárzott energia megegyezzen:

$$Q_{\text{be}} = Q_{\text{ki}}.$$

A beérkező és kilépő sugárzás teljesítménye tehát azonos, azonban a két sugárzás nagyon különböző: a beérkező sugárzás a Nap kb. $T_{\text{Nap}} = 6000 \text{ K}$ hőmérsékletű felületéről érkezik, és így elsősorban látható fény, a kilépő sugárzás pedig a Föld kb. $T_{\text{Föld}} = 300 \text{ K}$ hőmérsékletének megfelelően infravörös sugárzás.

A hőfelvétel és a hőleadás entrópiaváltozással is jár: a hőfelvétel entrópianövekedéssel, a hőleadás entrópiacsökkenéssel. A Naptól érkező sugárzás olyan, mintha egy T_{Nap} hőmérsékletű testtel lenne a Föld kapcsolatban, így az ebből származó entrópianövekedés:

$$\Delta S_{\text{be}} = \frac{Q_{\text{be}}}{T_{\text{Nap}}}.$$

A kisugárzás viszont a Föld $T_{\text{Föld}}$ hőmérsékletén történik, így az entrópiacsökkenés:

$$\Delta S_{\text{ki}} = \frac{Q_{\text{ki}}}{T_{\text{Föld}}}.$$

$Q_{\text{be}} = Q_{\text{ki}}$ és $T_{\text{Nap}} > T_{\text{Föld}}$ miatt:

$$\Delta S_{\text{be}} < \Delta S_{\text{ki}},$$

azaz a Föld entrópiája csökken!

Természetesen közben folyamatosan zajlik a spontán entrópianövekedés is (például akkor, amikor a Nap fénye hasznosítatlanul elnyelődik a sivatag homokjában, vagy amikor a rossz hőszigetelés miatt „az utcát fűtjük”). De ez a kívülről érkező entrópiacsökkenés teszi lehetővé a Földön a rendezett struktúrák (élet, emberi alkotások, ...) létrejöttét.

Vankó Péter